

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-33

N° 8

RECHERCHES SUR LE RADIUM E

THÈSE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 29 Avril 1933

PAR

Paul FOUCAUD

Docteur en médecine
Licencié ès sciences physiques

JURY.....

MM. LEBEAU, *Président*

FABRE, *Professeur*

PICON, *Agrégé*

PARIS
LIBRAIRIE E. LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD ST-GERMAIN, 91

—
1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552819_0001

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-33

N° 8

RECHERCHES SUR LE RADIUM E

THÈSE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 29 Avril 1933

PAR

Paul FOUCAUD

Docteur en médecine
Licencié ès sciences physiques

JURY..... { MM. LEBEAU, *Président*
FABRE, *Professeur*
PICON, *Agrégé*

PARIS
LIBRAIRIE E. LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD ST GERMAIN, 91

1933

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, * I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, * I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, * I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, * I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. *, * I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, * I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, * I.	Chimie analytique.
GORIS, *, * I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, * I.	Physique.
DAMIENS, *, * I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, * I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, * I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, * I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, * I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, * I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. *, * I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. *, * I. et GUERBET, *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, * I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, * I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, * I.	Minéralogie.
PICON, * I.	Chimie minérale.
BACH, * I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, * A.	MM. BACH, * I.
PICON, * I.	BEDEL, * I.
MASCRÉ, * I.	RÉGNIER, * I.
FLEURY, * I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, * I., *agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année. Chimie générale.
FLEURY, * I. et RÉGNIER, * I. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, * I. Micrographie.
LEROUX, * I. Physique.
DEVAL, *, * I. Microbiologie.
DELABY, *, * I., PICON, * I. et MASCRÉ, * I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, * I.



A MON PÈRE

M. MARCEL FOUCAUD

Pharmacien de Première classe de la Faculté de Paris

*Qui fut mon premier maître en
Pharmacie et a toujours été pour
moi le vivant exemple du Travail et
de l'Honneur.*

*Hommage filial, respectueux et re-
connaissant.*

A MA MÈRE

*Bien faible témoignage de respec-
tueuse et affectueuse gratitude d'un
fils tendrement aimé.*

A MON FRÈRE

M. JACQUES FOUCAUD

Pharmacien de la Faculté de Paris

Très cordial hommage.

A MA SŒUR

MEIS ET AMICIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU

Professeur de Pharmacie Chimique

Qui a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

Hommage très respectueux.

A M. LE PROFESSEUR AGRÉGÉ MARIUS PICON

En reconnaissance de l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans l'accomplissement de ce travail.

Hommage très respectueux.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR FABRE

Professeur de Toxicologie

*Qui a accepté de faire partie du
jury de cette thèse.*

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Parmi les radio-éléments, le radium E mérite de retenir particulièrement l'attention par certaines de ses propriétés :

1° Il émet, à l'état pur, des rayons β à grande vitesse initiale (205.000 à 284.000 kilomètres à la seconde) et à pénétration relativement élevée (la diminution de moitié dans l'intensité du rayonnement est obtenue avec une épaisseur de 0,156 millimètre d'aluminium) ;

2° Sa période de demi-désintégration de 5 jours est suffisante pour en permettre un maniement facile ;

3° Sa radioactivité est cependant assez élevée pour fournir un rayonnement dense dont l'étude pourra être féconde et l'utilisation possible ;

4° Enfin son unique descendant radio-actif, le polonium n'émet que des rayons α , beaucoup plus absorbables que les rayons β . Ces deux rayonnements se séparent donc facilement à l'aide d'une « filtration » convenable.

Le radium E, cependant, malgré ces intéressantes propriétés, n'avait pas jusqu'à ce jour fait l'objet

d'une étude systématique du point de vue de son extraction en quantités importantes, et on ne trouve rien dans la littérature à ce sujet.

C'est cette lacune que nous avons essayé de combler en abordant la question de l'extraction du radium E à partir du radio-plomb et nous avons eu la joie de constater que le radium E n'est pas simplement une curiosité de laboratoire, car à peine en avions-nous extrait quelques « millicuries » que déjà physiciens et biologistes nous le réclamaient avec insistance.

Nous nous hâtons de dire que nos efforts eussent sans doute été vains, s'ils n'avaient été constamment encouragés et soutenus par d'excellents maîtres auxquels nous sommes heureux de rendre hommage.

M^{me} Curie a bien voulu mettre à notre disposition le radio-plomb de la collection de l'Institut du Radium ; qu'elle daigne agréer l'expression de nos sentiments respectueux et nos remerciements bien sincères.

M^{me} Irène Curie, après nous avoir exposé la position exacte du problème nous a indiqué dans quel sens il fallait chercher pour le résoudre, et ses prévisions étaient justes. Nous la remercions bien vivement pour ses conseils ainsi que pour les recherches bibliographiques qu'elle a bien voulu faire pour nous, recherches dont le résultat a d'ailleurs été négatif ainsi que nous le mentionnons plus haut.

M. le Professeur Lebeau a bien voulu accepter la présidence de cette thèse ; nous lui en sommes respectueusement reconnaissant.

C'est dans le laboratoire et sous la direction effective de M. le Professeur agrégé Picon qu'une grande partie de ce travail a été effectuée. Nous ne lui serons jamais assez reconnaissant de la paternelle sévérité et de la bienveillante rigueur, avec laquelle il a guidé nos premiers pas, combien encore hésitants, sur la voie de la recherche scientifique. De plus, les travaux de M. Picon sur les citrates et les tartrates de Bismuth, sur le campho-carbonate et sa solubilité dans les différents solvants organiques sont à la base même de nos recherches et des expériences biologiques qui en découlent.

Une autre partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire National de Contrôle des Médicaments. Nous avons trouvé là non seulement le matériel voulu pour des centrifugations pénibles et les appareils de précision nécessaires à chaque instant pour la mesure exacte des quantités de Radium E, mais encore en M. Lormand un maître dévoué qui suivait nos travaux pas à pas, nous faisait profiter de ses connaissances étendues et nous a souvent donné des idées qui se sont montrées des plus heureuses et des plus fécondes.

En collaboration avec M. Lacassagne, nous avons pu faire un certain nombre d'essais biologiques. Nous ne pouvions avoir de meilleur guide que le sous-directeur de la Fondation Curie et nous avons été grandement honoré du fait qu'il veuille bien accepter notre collaboration et entrer dans quelques unes de nos vues.

*
* * *

Nous avons divisé cette étude de la façon suivante :

CHAPITRE PREMIER. — Notions générales de radio-activité. — Exposé du problème de la préparation du radium E.

Dans ce chapitre, nous avons voulu familiariser le lecteur avec les connaissances de la radioactivité classique afin de lui permettre de lire avec facilité le reste du travail. Nous nous sommes permis d'insister sur la définition du corps radio-actif, sur les notions d'équilibre radio-actif, qui ne se dégagent par en général nettement des traités, fussent-ils de vulgarisation.

CHAPITRE DEUXIÈME. — Extraction et purification du radium E.

CHAPITRE TROISIÈME. — Mesure des quantités de radium E. — Rendement des opérations d'extraction et de purification.

CHAPITRE QUATRIÈME. — Préparation de solutions salines de radium E. — Essais biologiques.

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS GÉNÉRALES DE RADIOACTIVITÉ. EXPOSÉ DU PROBLÈME DE LA PRÉPARATION DU RADIUM E

Par *définition*, on dit qu'un corps est radio-actif quand il se détruit spontanément.

La *loi* de cette destruction est la suivante : Considérons à l'instant zéro n atomes d'un corps radioactif ; pendant le temps unité qui suit cet instant zéro, il se détruit un nombre d'atomes $\Delta n = \lambda \times n$; λ est la constante radioactive du corps considéré. Dans l'état actuel de la science, rien ne peut modifier cette constante. Ni l'état physique, ni les conditions extérieures, ni la combinaison chimique, si complexe soit-elle, dans laquelle l'atome est engagé, ne peuvent faire varier le nombre d'atomes détruits pendant l'unité de temps ; mais il est bien entendu que cette constante λ n'est pas la même pour tous les corps radioactifs.

Comme le nombre des atomes décroît avec le temps, Δn est une quantité négative et l'on a :

$$\Delta n = - \lambda \times n$$

Si pendant l'unité de temps, il se détruit $\lambda \times n$ atomes, pendant le temps infiniment petit dt , il s'en détruira une quantité infiniment petite :

$$dn = - \lambda n \cdot dt$$

ou

$$\frac{dn}{n} = - \lambda dt$$

ce qui après intégration, donne :

$$n = n_0 e^{-\lambda t}$$

formule dans laquelle :

n représente le nombre d'atomes présents à l'instant t ;

n_0 représente le nombre d'atomes présents à l'instant 0,

$e = 2,718281828$ est la base des logarithmes népériens.

Cette formule peut encore s'écrire :

$$L \frac{n}{n_0} = - \lambda t$$

le symbole L signifiant : logarithme népérien.

Finalement, comme il s'agit du rapport $\frac{n}{n_0}$, on peut remplacer les nombres n et n_0 par les grandeurs q et q_0 , qui représentent les quantités de matière à l'instant t et à l'instant 0, mais exprimées cette fois, en unités arbitraires.

On a donc :

$$(1) \quad L \frac{q}{q_0} = - \lambda t$$

Il est souvent pratique de considérer, au lieu de la constante λ , le temps T , au bout duquel on a $q = \frac{q_0}{2}$, autrement dit au bout duquel l'élément a vu sa quantité primitive diminuer de moitié.

On a

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad L \frac{q}{q_0} = L \frac{1}{2} = -L^2.$$

En faisant $t = T$ dans la formule (1) il vient donc :

$$-L^2 = -\lambda T$$

d'où

$$T = \frac{L^2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

On voit que cet intervalle de temps est constant et en relation simple avec la constance radioactive λ ; On l'appelle : *période de demi-désintégration* de l'élément considéré.

Il s'ensuit que si l'on a une substance radioactive en quantité Q à l'instant 0,

on aura	$\frac{Q}{2}$	à l'instant	T
»	$\frac{Q}{2^2}$	»	$2T$
»	$\frac{Q}{2^3}$	»	$3T$
»	$\frac{Q}{2^n}$	»	nT

puisque au bout de chaque nouvel intervalle de temps T , la quantité qui reste est égale à la moitié de la quantité présente au début de l'intervalle considéré.

Pour le radium E, la valeur de T est de 5,0 jours (1).

Pour construire la courbe de destruction en fonction du temps, on prend arbitrairement $q_0 = 1$, la formule de destruction se réduit alors à : $Lq = -\lambda t$. Si l'on se sert de papier dont le quadrillage suivant l'axe des ordonnées est proportionnel aux logarithmes des nombres, tandis que l'axe des abscisses reste divisé suivant une progression arithmétique, la courbe se réduit à une droite.

C'est cette droite tracée pour le radium E que l'on peut voir en figure 1. Chaque petite division de l'axe des abscisses représente 1 heure. Il est facile avec une telle droite de connaître la quantité de radium E qui sera présente à une date déterminée, connaissant la quantité qui existait à l'origine.

* * *

Pendant qu'un élément radio-actif se détruit, on peut mettre en évidence :

- 1° la présence d'un rayonnement corpusculaire ;
- 2° l'apparition d'un autre élément.

Suivant l'élément radioactif qui se détruit, le rayonnement corpusculaire est formé soit de rayons α , soit de rayons β .

Le rayonnement α est constitué par des particules chargées d'électricité positive qui sont des noyaux d'hélium (c'est-à-dire des atomes d'hélium privés

(1) Cette constante a été redéterminée récemment à l'Institut du Radium avec du radium E fourni par nous.

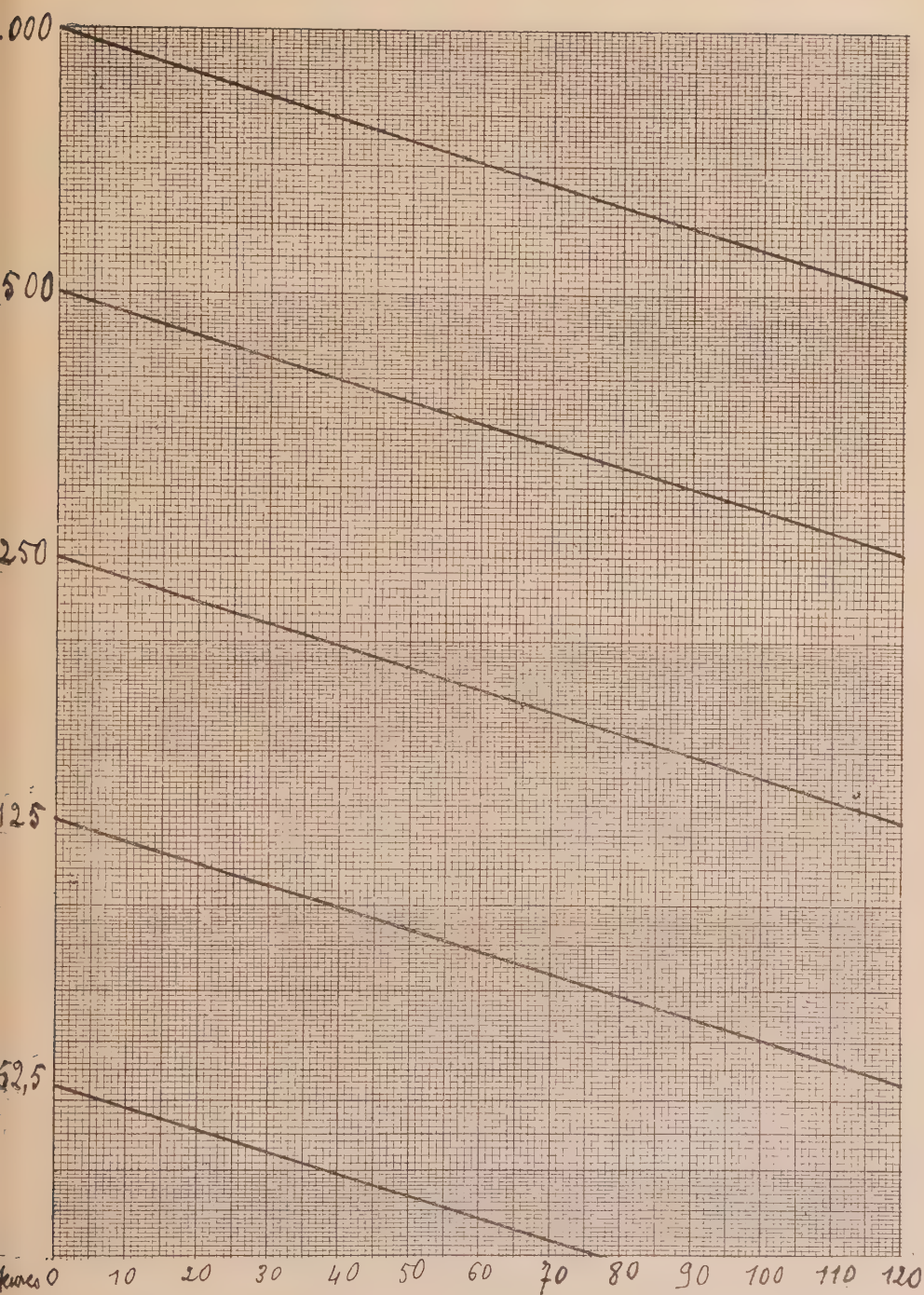


Fig. 1. — Courbe de décroissance du radium E.

seulement de leurs 2 électrons périphériques) ; en prenant la masse atomique de l'oxygène égale à 16,000, la particule α a une masse de 4,00106 ce qui fait en valeur absolue $6,598 \times 10^{-24}$ grammes.

Ces particules sont lancées avec une vitesse initiale variable suivant le corps radioactif qui les émet, mais qui ne diffère pas beaucoup d'un corps à l'autre. La vitesse initiale des particules α du Polonium est de 15.930 kilomètres à la seconde. Leur parcours dans l'air, qui dépend de leur vitesse initiale, oscille autour de 3,67 centimètres (valeur pour le Polonium à 0°).

Ce sont, on le voit des rayons très absorbables, mais la valeur très importante de leur énergie cinétique les a fait employer récemment avec succès pour bombarder les atomes en vue de leur désintégration.

Le rayonnement β est constitué par des électrons, c'est-à-dire par des particules chargées négativement, dont la masse, celle de l'atome d'oxygène étant prise égale à 16, est seulement de : 0,000548, ce qui fait en valeur absolue : $9,040 \cdot 10^{-28}$ grammes. Ces particules transportent avec elles la charge élémentaire d'électricité négative soit : $4,77 \cdot 10^{-10}$ unités électrostatiques.

Un élément émetteur de rayons β en émet toujours une série à vitesses initiales régulièrement croissantes formant ainsi un « spectre » de bande. Les vitesses extrêmes des rayons β émis par le radium E sont 205.000 et 284.000 kilomètres à la seconde.

On voit donc que si les particules α ont une masse élevée, les particules β ont au contraire une masse très faible, mais une vitesse initiale beaucoup plus considérable et qui n'arrive même pas très loin de celle de la lumière. Les rayons β sont donc beaucoup plus pénétrants que les α . Leurs parcours dans l'air est toujours de l'ordre de plusieurs décimètres. Il dépasse 50 centimètres pour les rayons du radium E.

La pénétration dans la matière, pratiquement nulle pour les rayons α devient importante pour les rayons β . Elle est d'ailleurs très variable suivant l'origine des rayons β considérés. La diminution de moitié dans l'intensité du rayonnement est obtenue avec une épaisseur de 0,00126 millimètre d'Aluminium pour les rayons β du radium D, et avec 0,152 millimètre d'Aluminium pour les rayons β du radium E.

Pour être complet, nous ajouterons encore que le rayonnement β de certains corps radioactifs (le radium C, par exemple) s'accompagne d'un rayonnement qui n'est plus corpusculaire, et qui s'apparente étroitement aux rayons X : il s'agit alors du rayonnement γ , de nature ondulatoire : il est beaucoup plus pénétrant que le rayonnement X et traverse des épaisseurs de plomb de 20 centimètres. A cause de sa grande pénétration et de ses propriétés biologiques, c'est lui seul qui est utilisé dans le traitement des tumeurs cancéreuses par le Radium.

Outre le rayonnement corpusculaire, la destruction d'un élément radioactif, A, par exemple, donne

naissance à un autre élément B, lequel peut être radioactif ou ne l'être pas.

Si B est radioactif, il se détruit à son tour en donnant un corps C.

Ce qui vient d'être dit pour B peut-être répété à propos de C ; si C est radioactif, il va donner un corps D et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on soit arrivé à un corps X non radioactif qui s'accumule mais ne se détruit pas.

On a ainsi une suite de corps radioactifs que l'on appelle une famille de radio-éléments.

Il existe seulement 3 familles de radio-éléments :

La famille de l'Uranium-Radium.

La famille de l'Actinium.

La famille du Thorium.

Uranium I	α	4.400.000.000 ans
Uranium X ₁	β	24,5 jours
Uranium X ₂	$\beta + \gamma$	1,14 minutes
Uranium II	α	300.000 ans
Ionium.	α	83.000 ans
Radium	α	1.590 ans
Radon (ou émanation du Radium)	α	3,823 jours
Radium A	α	3,05 minutes
Radium B	β	26,8 »
Radium C	β	19,7 »
Radium C'	$\beta + \gamma$	10 ⁻⁶ secondes
Radium D	β	22 ans
Radium E	β	5,0 jours
Radium F (ou Polonium) ...	α	140 jours
Radium G (ou Plomb d'uranium)		corps inactif

Pour ce travail, seule nous intéresse la famille de l'uranium-radium. Nous allons la présenter au lecteur en un tableau (p. 12) où il trouvera en face de chaque corps le rayonnement émis au cours de la destruction et la période de demi-désintégration.

L'examen de la durée de vie de ces divers éléments va nous permettre de les grouper facilement en 2 classes ;

1^o ceux qui ont une période de demi-désintégration assez longue, de l'ordre de plusieurs années tels que le radium ou le radium D et dont on peut envisager le stockage.

2^o ceux qui ont une vie courte, corps à radioactivité élevée, et qui émettent les rayons les plus pénétrants.

Supposons que nous ayons « stocké » du radium, 1 gramme par exemple : Comme ce métal a une période de demi-transformation très longue (1.590 ans) nous pouvons considérer son poids comme constant pendant la durée d'une vie humaine. Mais il est radioactif et il se désintègre : le nombre d'atomes qui se détruisent par seconde dans un gramme de substance est de 37 milliards ; ce nombre a été mesuré expérimentalement : c'est d'ailleurs d'après lui qu'on détermine la période du radium une fois supposé connu le nombre d'Avogadro ou nombre d'atomes réels existants dans un atome-gramme. On sait qu'il y a en a $6,06 \times 10^{23}$; et on a ainsi une représentation très fidèle et très frappante de la grandeur de ce nombre : 1 gramme de radium (qui n'est que la

226^e partie de l'atome-gramme de radium) perd par seconde 37 milliards d'atomes réels ; au bout de 1.590 ans, il nous reste encore 1 /2 gramme de radium.

Chaque atome de radium qui se détruit donne naissance à un atome de radon (ou émanation du radium). Donc, avec le temps, le radon va s'accumuler, mais, comme il est radio-actif lui aussi, il va se détruire ; or, il est beaucoup plus radio-actif que le radium, il est donc évident, *a priori*, qu'il va avoir une plus grande tendance à la destruction qu'à l'accumulation. Pour serrer le phénomène de plus près, et ce n'est pas une digression de notre sujet, la même question se posant à propos du radium D et du radium E, nous feront intervenir le calcul suivant.

Nous avons vu que la quantité Δn d'atomes radio-actifs qui se détruisent pendant l'unité de temps quand il y a n atomes présents est de :

$$\Delta n = \lambda \times n$$

λ étant la constante radioactive du corps considéré.

Appelons Δn_1 , λ_1 , n_1 les valeurs relatives au radium et Δn_2 , λ_2 , n_2 , les valeurs relatives au radon.

En 1 seconde, il se détruit Δn_1 atomes de radium

$$\Delta n_1 = \lambda_1 \times n_1.$$

Or, nous savons que chaque atome qui se détruit donne naissance à 1 atome d'émanation. Donc pendant cette seconde-là, il s'est formé Δn_1 atomes de radon.

D'autre part, s'il y avait déjà n_2 atomes de radon,

il s'est *détruit* pendant cette même seconde un nombre d'atomes de radon Δn_2 .

$$\Delta n_2 = \lambda_2 \times n_2.$$

La quantité de radon qui se sera *accumulée* pendant cette même seconde sera :

Radon accumulé = Radon formé — Radon détruit, c'est-à-dire :

$$\Delta n_1 - \Delta n_2 \quad \text{ou} \quad \boxed{\lambda_1 \times n_1 - \lambda_2 \times n_2}$$

Or n_1 , le nombre d'atomes de radium, est très grand et pratiquement invariable ; pendant les premières secondes, n_2 est nul ou petit, le facteur $\lambda_2 \times n_2$ sera donc faible devant $\lambda_1 n_1$ et de l'émanation va s'accumuler. Mais à mesure qu'elle s'accumule, n_2 augmente et il arrive nécessairement un moment où :

$$\lambda_1 \times n_1 = \lambda_2 \times n_2$$

c'est-à-dire un moment où la quantité de radon qui se forme pendant l'unité de temps est égale à celle qui se détruit pendant le même temps. La quantité de radon présente reste alors invariable : on dit qu'il y a *équilibre radioactif*. A l'inverse de ce qui se produit pour l'équilibre chimique,

1^o La *vitesse* avec laquelle l'état d'équilibre radioactif est atteint est absolument indépendante de l'état physique ou chimique de la substance ;

2^o les *quantités* de 2 substances radioactives en état d'équilibre sont absolument indépendantes de la température, de la pression, en un mot de toutes les conditions extérieures.

En résumé, que le radium soit à l'état de sel ou à l'état métallique, qu'il soit en solution ou cristallisé, ce sera toujours la même quantité de radon gazeux (quelle que soit aussi la pression que l'on puisse faire agir sur ce radon) qui sera avec lui en équilibre. En cet état quelles seront donc les quantités présentes ?

Nous venons de voir que l'équilibre est réalisé quand :

$$\lambda_1 \times n_1 = \lambda_2 \times n_2$$

ou

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

En faisant intervenir, d'une part, les quantités de matière q , qui sont proportionnelles au nombre des atomes : $\frac{n_1}{n_2} = \frac{q_1}{q_2}$, et d'autre part les périodes de demi-désintégration T qui sont inversement proportionnelles aux constantes radio-actives λ (puisque $T = \frac{0,693}{\lambda}$) :

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

il vient :

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Les quantités à l'équilibre sont entre elles comme les périodes de demi-désintégration.

La quantité d'émanation qui est en équilibre avec 1 gramme de radium occupe un volume de 0,66 millimètre cube à 0° et pèse $6,47 \times 10^{-6}$ grammes : on

l'appelle 1 curie. Cette unité représente une grandeur que l'on n'a pas souvent l'occasion de manier dans la pratique, aussi se sert-on plus souvent du millicurie qui en est la millième partie.

De même que l'émanation se met en équilibre avec le radium, le radium A se met en équilibre avec l'émanation, le radium B se met en équilibre avec le radium A et ainsi de suite de proche en proche. Quand 1 gramme de radium se trouve ainsi en équilibre avec toute la suite de ses descendants, on dit qu'il y a 1 curie d'émanation, 1 curie de radium A, 1 curie de radium B, 1 curie de radium C, etc.

On peut encore étendre les conséquences de cette notion d'équilibre radio-actif : le radium est, en effet, un corps à vie courte vis-à-vis de son aïeul l'uranium ; entre une quantité donnée d'uranium et la quantité radium qui en dérive par voie de transformation radio-active il s'établit un équilibre au cours des périodes géologiques.

Or, nous avons vu que lorsque 2 corps radio-actifs sont en équilibre, les quantités de chacun d'eux sont entre elles comme les périodes de demi-désintégration.

Nous allons écrire la famille de l'Uranium-Radium en mettant en regard de chacun des membres la quantité présente à l'équilibre pour une quantité de Radium égale à 1 gramme.

Pour tous les corps venant après le radium, cette quantité représente la valeur absolue de l'unité curie.

Uranium I	2.940 kilogrammes
Uranium X ₁	44 micro-grammes
Uranium X ₂	0,0014 »
Uranium II.....	200 grammes
Ionium	52,7 »
Radium.....	1 gramme
Émanation du Radium	6,47 micro-grammes
Radium A.	0,00352 »
Radium B	0,0304 »
Radium C.	0,0223 »
Radium C'	$2 \cdot 10^{-19}$ grammes
Radium D.....	12,8 milligrammes
Radium E.....	8 micro-grammes
Radium F.....	224 »

On comprend maintenant pourquoi le radium ne peut exister dans les minerais qu'en toute petite proportions vis-à-vis de l'uranium : 1 gramme de radium pour 2.900 kilogrammes d'uranium.

Et si l'on voulait extraire le radium D directement du minerai, on serait amené à aller chercher 12 milligrammes 8 dans 2.900 kilos : tâche impossible !

Mais ici intervient une circonstance qui modifie entièrement le problème : le radium D est isotope du plomb, c'est à-dire que tous deux ont exactement les mêmes propriétés physiques et chimiques. Il s'en suit qu'il est pratiquement impossible de les séparer. Or, dans les minerais de radium, il y a toujours du plomb ; il sera donc impossible d'extraire, à partir du minerai, le radium D à l'état pur, mais il sera par

contre, possible d'isoler le mélange plomb-radium D que l'on appelle le radio-plomb.

C'est de ce produit que nous sommes partis en vue de rechercher un procédé permettant l'extraction du radium E.

CHAPITRE II

EXTRACTION ET PURIFICATION DU RADIUM E

Le radio-plomb que nous avons à notre disposition provenait des mines de Joachimov en Tchéco-Slovaquie: c'était le résidu plombifère du traitement de la pechblende, en vue de l'extraction du radium. Il se présentait à nous sous forme d'une poudre brunâtre, formée en majeure partie de chlorure de plomb, mais contenant en plus de nombreuses impuretés, principalement de la silice.

Quel que soit le procédé à envisager pour extraire le radium E de cette substance, il nous a semblé opportun de la transformer en composé soluble, et nous nous sommes adressé à l'azotate de plomb, en raison de sa grande solubilité.

Le mode opératoire conduisant à la production de radium E comporte deux phases :

A. Préparation de la solution d'azotate de radio-plomb.

B. Extraction proprement dite du Radium E à partir de cette solution.

A. — *Préparation de la solution d'azotate de radio-plomb.*

Le premier problème que nous avons eu à résoudre était donc le suivant : transformation du chlorure de plomb en azotate. Cette opération est simple et ne présente aucune difficulté théorique : il suffit de passer par l'intermédiaire du carbonate.

Nous avons exposé au chapitre 1^{er} que, dans les minerais, le radium D se trouve dilué dans tout le plomb résiduel qui existe toujours en proportion très importante : il s'ensuit que si l'on veut avoir des chances de recueillir des quantités notables de radium E, il faudra partir de grandes quantités de plomb ; nous avons à notre disposition 40 kilos de chlorure de plomb.

Par suite de la faible solubilité de ce sel, la capacité des récipients à employer pour son traitement crée un obstacle au chercheur de laboratoire. Nous avons trouvé en MM. Pointet et Girard des industriels généreux qui ont bien voulu faire pour nous cette première partie du traitement. Nous les en remercions vivement : le carbonate de plomb qu'il nous ont rendu était absolument exempt de chlore.

Les proportions de réactif à employer, rapportées à 1 kilog de chlorure de plomb sont les suivantes :

On délaie la prise d'essai dans 30 litres d'eau bouillante, on ajoute du carbonate de sodium hydraté en léger excès (environ 1 kilog) et on maintient l'ébullition jusqu'à transformation du chlorure en carbonate. Ce dernier est lavé, puis séché. La

décomposition de la totalité du carbonate par l'acide azotique a été ensuite exécutée par nos soins; en plusieurs opérations effectuées de la façon suivante :

Dans une capsule en porcelaine de 10 litres, on met :

2 kilogs de carbonate de plomb ;

3 litres d'eau.

On verse peu à peu, en agitant :

1.060 cm³ d'acide azotique à 40° B., quantité légèrement insuffisante pour dissoudre la totalité du plomb.

On chauffe à l'ébullition et on ajoute :

2 litres d'eau.

Après refroidissement la solution est filtrée.

Dans l'attaque du carbonate de plomb par l'acide azotique, c'est à dessein que nous employons une proportion d'acide azotique légèrement inférieure à la quantité théoriquement nécessaire en raison du fait qu'il importe, comme nous le verrons par la suite, que la solution obtenue soit absolument neutre. Après action de l'acide azotique, il reste donc un résidu souillé d'impuretés et contenant encore du plomb.

Toutes les liqueurs provenant de l'attaque de chaque portion de carbonate de plomb sont rassemblées et constituent la solution-mère d'azotate de radio-plomb. Par ailleurs, tous les résidus partiels ont été réunis et traités par de l'acide azotique en quantité suffisante pour dissoudre le plomb restant. Après essorage, on sépare une solution d'azotate de

plomb qui par addition d'un excès notable d'acide azotique laisse précipiter la majeure partie du sel qu'elle contient. Les cristaux séparés, séchés, et dissous dans l'eau donnent une solution d'azotate de radio-plomb qui est jointe à celle préparée primitivement.

Cette opération laisse finalement un insoluble (500 grammes environ pour 20 kilogrammes de chlorure de plomb primitif) ; c'est un produit coloré fortement en brun contenant beaucoup de silice.

Les solutions d'azotate de radio-plomb ainsi préparées sont louches surtout du fait de la silice colloïdale qu'elles renferment et ne sont pas encore prêtes pour l'emploi. Pour les priver des substances qu'elles contiennent en suspension et les clarifier, la méthode suivante est celle qui nous a donné les meilleurs résultats : on reprend d'abord ces solutions par fraction de 5 litres et on les fait bouillir après addition de quelques gouttes d'ammoniaque ; il se forme ainsi un précipité d'hydroxyde ferrique, qui entraîne un peu de silice flocculée. Après refroidissement, on filtre et on abandonne les solutions au repos pendant plusieurs semaines ; la silice se dépose partiellement sur les parois des récipients.

Finalement, après l'ensemble de ces traitements, nous avons pu, avec la quantité de radio-plomb dont nous disposions, préparer 100 litres d'une solution contenant 40 kilogrammes d'azotate de radio-plomb, qui fut répartie en deux touries d'égale capacité.

B. — *Extraction du Radium E à partir de la solution d'azotate de radio-plomb.*

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, l'azotate de radio-plomb renferme du radium D. Nous avons donc à notre disposition des sources continues de radium E. Celui-ci étant isotope du bismuth, ses sels en solutions diluées et aussi neutres que possible seront donc hydrolysés.

En anticipant sur la suite, disons dès maintenant que ce que nous pourrons retirer de nos solutions abandonnées à elles-mêmes pendant un temps suffisant pour atteindre sensiblement l'état d'équilibre radio-actif (pratiquement 15 jours) sera de l'ordre de 20 à 30 millicuries de radium E, ce qui fait 0 mg. 00016 à 0 mg. 00024 de substance en suspension dans 50 litres de liquide renfermant 20 kilogrammes d'azotate de radio-plomb.

Le problème que nous avons dès lors à résoudre était donc le suivant : comment entraîner des quantités de matière aussi faibles réparties au sein d'une masse relativement considérable ?

Essais préliminaires d'extraction.

A cet effet, quelques essais préliminaires ont été effectués :

1^o *Emploi du charbon.* — Nous avons tout d'abord agité nos solutions avec du charbon pulvérisé, mais nous avons rapidement abandonné ce procédé, car, pour avoir un rendement intéressant, il eût fallu em-

ployer des quantités importantes de charbon d'où il eût été difficile d'extraire le radium E.

2^o *Emploi de l'azotate d'argent.* — Le deuxième procédé envisagé fut de provoquer au sein de la liqueur un précipité qui, lors de sa formation, adsorberait le radium E. La partie insoluble séparée de la solution par décantation ou filtration serait ensuite purifiée, du point de vue du corps radio-actif. La formation d'un précipité de chlorure d'argent a particulièrement retenu notre attention.

Dans une fraction de la solution renfermant 1 kilogramme d'azotate de plomb, nous ajoutions 0 gr. 20 d'azotate d'argent et la quantité de chlorure d'ammonium pur juste suffisante pour entraîner tout l'argent à l'état de chlorure. Au bout de 24 heures, on décantait et jetait le précipité sur un filtre en verre d'Iéna à grains fins (n^o G4). Sur le filtre même, on pouvait dissoudre le chlorure d'argent par l'ammoniaque et le radium E restait comme insoluble. Il était dissous alors dans l'acide azotique. Cette technique était assez séduisante à première vue, en raison de la facilité de purification du précipité. Mais la quantité de radium E entraînée était relativement faible.

3^o *Emploi de l'hydroxyde ferrique-colloïdal.* — Le troisième procédé, dont l'idée nous a été donnée par M^{me} Irène Curie, nous ayant fourni sur des essais préliminaires des résultats d'extraction en radium E deux à trois fois supérieurs à ceux obtenus par la technique précédente, nous nous sommes attachés à le mettre au point en grand sur nos solutions de

50 litres. En voici le principe : quand, dans une solution concentrée d'un sel métallique (tel que l'azotate de plomb dans le cas particulier qui nous intéresse), on ajoute une solution colloïdale (par exemple, une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique) l'état colloïdal est détruit et l'hydroxyde floculé entraîne avec lui en se déposant toutes les matières en suspension dans le liquide. Le fait de produire un tel flocculat dans ces solutions est très avantageux ; en effet, il est difficile d'imaginer un procédé permettant d'extraire le radium E avec moins de réactif. De plus, celui-ci peut être introduit dans un état de pureté très grand. Une fois le flocculat obtenu et déposé, la solution métallique reste intacte. On pourra donc répéter l'opération un grand nombre de fois, toujours dans les mêmes conditions, et réaliser une extraction fréquente du radium E. C'est, ainsi que nous l'avons dit antérieurement, une des conditions essentielles du problème; car le radium E, corps à vie courte, se détruit rapidement après son extraction ; mais se reforme également très vite à partir du radium D ; d'où la nécessité d'effectuer des extractions fréquentes sur la solution-mère.

Parmi les flocculats, celui d'hydroxyde ferrique nous est apparu immédiatement comme un des plus intéressants à utiliser en raison de son état physique « gélatineux » et de la rapidité relative avec laquelle, au sein d'un liquide, il arrive à se déposer complètement.

Préparation d'une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique.

Nous avons dès lors été amené à préparer une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique susceptible d'être employée aisément dans nos essais. Si l'on trouve, en effet dans les livres classiques un procédé de préparation de cette solution, à partir du chlorure ferrique, le liquide obtenu retient toujours une petite quantité de chlore. Il nous a semblé qu'il était inutile de précipiter, de ce fait à chaque opération, une partie du plomb à l'état de chlorure ; aussi, tout en employant des procédés tout à fait analogues à ceux habituellement suivis, nous avons utilisé l'azotate ferrique au lieu du chlorure. Le principe de la méthode de préparation est le suivant : On précipite le fer d'une solution d'azotate ferrique pur à l'état d'hydroxyde à l'aide de l'ammoniaque. Ce sesquioxyle prend facilement l'état colloïdal si on le chauffe légèrement avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique.

Pour obtenir 500 cm³ de cette solution, on prend 145 grammes d'azotate ferrique cristallisé (soit 20 grammes de fer) que l'on dissout dans 3 litres d'eau. On ajoute :

115 cm³ d'ammoniaque pure à 20° B.

Il se forme un abondant précipité qui est lavé à plusieurs reprises par décantation et recueilli sur un entonnoir de Büchner. Après lavage, il est placé dans une capsule avec :

Acide azotique	10 cm ³
Eau distillée	250 cm ³

Le tout est chauffé doucement, le précipité entre rapidement en solution en grande partie colloïdale. On filtre et pour éliminer la petite quantité d'azotate soluble formée on dialyse pendant 3 ou 4 jours, échangeant tous les jours l'eau du dialyseur. Il est d'ailleurs difficile de priver complètement la solution colloïdale de tous ses ions NO^3 , aussi garde-t-elle toujours une faible acidité.

Finalement, la solution colloïdale est diluée à 500 cm³ avec de l'eau ; elle contient alors sensiblement 3 gr. 60 de fer métallique pour 100 cm³ ; elle est prête pour l'emploi.

Description du procédé d'extraction du radium E

Le procédé d'extraction du radium E, mis au point au cours de nos recherches, peut être divisé en 2 étapes :

1^o Entraînement du radium E par floculation de l'hydroxyde ferrique colloïdal ;

2^o Purification aussi rapide que possible du radium E contenu dans le flocculat obtenu.

1^o ENTRAÎNEMENT DU RADIUM E PAR FLOCCULATION DE L'HYDROXYDE FERRIQUE COLLOÏDAL

Quand on veut faire une extraction de radium E, il suffit de verser dans l'une des touries renfermant

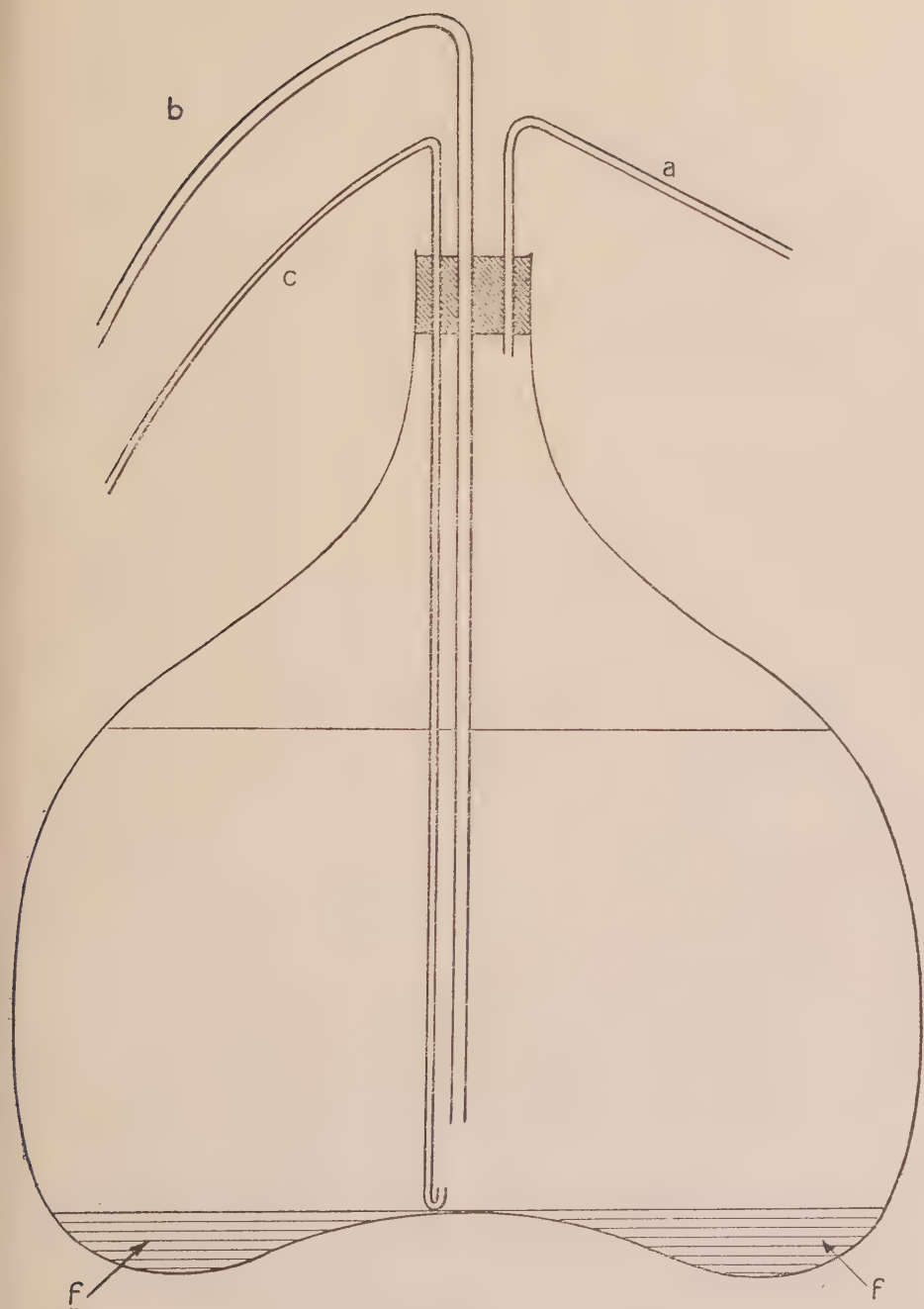


Fig. 2.

50 litres de solution d'azotate de radio-plomb : 100 cm³ de la solution colloïdale d'hydroxyde ferrique préparée ainsi qu'il est dit plus haut. Par simple contact, il se forme un abondant floculat.

Il est bon, en outre, d'ajouter deux grammes de carbonate d'ammoniaque, ce qui a pour but de saturer la légère acidité résiduelle de la solution colloïdale et par conséquent de maintenir la solution d'azotate de plomb en état de neutralité.

On laisse le précipité se déposer pendant 24 heures et on décante le liquide clair surnageant.

Pour effectuer cette opération rapidement et aussi complètement que possible, voici le dispositif que nous utilisons et qui est représenté schématiquement (fig. 2). Sur la tourie, on adapte un bouchon de liège percé de 3 trous destinés à laisser passer 3 tubes de verre : l'un *b*, d'assez large diamètre s'arrête à quelques centimètres du fond du récipient ; l'autre *c*, plus étroit, descend jusqu'au fond et son extrémité inférieure recourbée de 180° permet une décantation presque complète du liquide sans entraînement du dépôt ; le dernier *a* sert à introduire un courant d'air pour amorcer les siphons *b* et *c*. Ceux-ci sont joints à leurs extrémités supérieures à des tubes en caoutchouc qui plongent dans une autre tourie placée à un niveau un peu inférieur. De cette façon, on sépare la majeure partie du liquide et il reste au fond du premier récipient un ou deux litres de liqueur contenant tout le floculat.

Par centrifugation, on isole le précipité et la

liqueur limpide est réunie à la solution primitive qui servira dans la suite de source nouvelle de radium E.

Le dépôt recueilli (environ 100 grammes) est constitué par l'hydroxyde ferrique ayant entraîné par floculation le radium E et retenant, en outre, une notable quantité de liqueur primitive, c'est-à-dire d'azotate de radio-plomb et toutes les impuretés que peut également contenir cette liqueur (silice, etc.).

2^o PURIFICATION DU RADIUM E DANS LE FLOCCULAT

La purification du radium E contenu dans le dépôt peut être divisée en deux phases principales dont la mise au point a nécessité de nombreuses expériences préalables et dont le principe est donné ci-après.

Dans un premier temps, une série d'opérations permet de débarrasser rapidement le résidu de la majeure partie du plomb et du fer, en utilisant, d'une part, l'insolubilité du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique dilué ; d'autre part, la grande solubilité du chlorure ferrique dans l'éther.

Après ce premier traitement, le radium E est déjà concentré dans quelques décigrammes seulement de matière.

Dans une deuxième étape, on poursuit la purification au cours de diverses opérations ayant pour but d'éliminer successivement la silice, certains métaux tels que le nickel, le cuivre, le fer et la majeure partie du plomb en se basant sur ce caractère essentiel que le radium E, isotope du bismuth a des mêmes pro-

priétés chimiques que ce dernier élément. Finalement, le radium E est concentré dans un résidu dont le poids est de l'ordre du milligramme.

Ceci dit, nous allons donner le détail des traitements suivis pour obtenir ces résultats.

1^{re} phase de purification. — Le culot restant après centrifugation est repris par 60 cm³ d'acide chlorhydrique pur ; quand la dissolution est complète, on ajoute 120 cm³ d'eau et on porte à l'ébullition pendant quelques instants. On refroidit alors rapidement sous un courant d'eau, ce qui provoque la précipitation de la majeure partie du chlorure de plomb à l'état finement cristallisé. Quand le liquide est revenu à la température ordinaire, le tout est jeté sur filtre n° G3 de 6 centimètres de diamètre, en verre d'Iéna (1). La filtration est presque instantanée. On lave le précipité avec 30 cm³ d'eau, on l'essore et on le détache au moyen d'une spatule. On récupère ainsi une quantité de l'ordre de 20 à 30 grammes de radio-plomb à l'état de chlorure, qui ultérieurement pourra être transformé en azotate et joint à la liqueur initiale.

La liqueur filtrée contient le radium E séparé de la plus grande partie du plomb qui la souillait ; elle laisse parfois cristalliser un peu de chlorure de plomb, ce dont il n'y a pas lieu de tenir compte. On en mesure le volume (compris entre 250 et 300 cm³) et on peut

(1) Pour toutes ces filtrations il est extrêmement avantageux d'employer des entonnoirs-filtres spéciaux en verre d'Iéna. Ces appareils comportent des plaques filtrantes de grains différents G1, G2, G3, G4, selon la grosseur des poudres cristallines qu'il y a lieu de séparer.

en prendre une partie aliquote (5 cm³, par exemple) qui, évaporée rapidement à sec au bain de sable dans une capsule plate, nous permet dès à présent de nous faire une idée de l'activité totale recueillie (1). Cette liqueur acide renfermant le radium E, contient encore 3 à 4 grammes de fer à l'état de chlorure ferrique. Il est pratique d'en éliminer rapidement la majeure partie en se basant sur la propriété que possède ce sel de passer facilement en solution dans l'éther en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique de concentration suffisante.

Pour se placer dans des conditions convenables d'acidité toujours identiques à elles-mêmes, il importe de précipiter d'abord tout le fer à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque en léger excès et d'ajouter ensuite une quantité connue d'acide chlorhydrique concentré. Pour cela, on verse dans un ballon, la liqueur acide à traiter, on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline au tournesol, on porte à l'ébullition, on complète à 1 litre avec de l'eau et on centrifuge.

La liqueur aqueuse est rejetée. Le précipité d'hydroxyde ferrique qui a entraîné tout le radium E est lavé par centrifugation avec 1 litre d'eau distillée puis dissous dans 60 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° B. La solution est versée dans une ampoule à décantation de trois litres. Les récipients sont lavés avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique qui sont joints à

(1) Les procédés de mesure seront développés en détail au chapitre suivant pour ne pas interrompre l'exposé de cette préparation.

la liqueur précédente. On met dans l'ampoule deux litres d'éther et on agite en prenant les précautions d'usage.

On laisse reposer 20 minutes environ en donnant de temps en temps à l'ensemble un mouvement circulaire, ce qui facilite la séparation des couches éther et eau. On sépare alors la solution aqueuse qui est ainsi privée de la majeure partie du chlorure ferrique. Cette dernière abandonne un faible précipité blanc neigeux qui est essentiellement formé de chlorure de plomb, dont le poids est de l'ordre de quelques centigrammes. On l'élimine par passage sur un petit filtre G3, opération qui n'entraîne aucune perte en radio-activité de la solution.

L'éther contenant en dissolution le chlorure ferrique est récupéré en grande partie par distillation, et peut servir pour une nouvelle opération (1).

2^e phase de purification. — La solution aqueuse ainsi partiellement purifiée dans laquelle se trouve concentré tout le radium E est traitée tout d'abord en vue de l'insolubilisation complète de la silice. Pour cela, on commence par évaporer dans une capsule la majeure partie de la solution au bain-marie, puis quand il ne reste plus que quelques centimètres cubes de liqueur, on ajoute de l'acide azotique en quantité double du volume de liquide résiduel et on évapore

(1) Dans le résidu de la distillation, nous avons pu facilement caractériser la présence de cobalt, impureté apportée par le radio-plomb qui est passée en solution éthérée à l'état de chlorure en même temps que le chlorure ferrique.

jusqu'à sec au bain de sable. On reprend encore à deux reprises par quelques centimètres cubes d'acide azotique en amenant à sec à chaque fois. La silice est alors insolubilisée ; on mesure sur ce résidu l'activité totale et on est alors dans de bonnes conditions pour procéder à une purification plus complète.

Le résidu est alors traité par l'acide chlorhydrique qui laisse la silice comme insoluble. Cette dernière est séparée par passage sur filtre G4 de petit diamètre. La capsule est lavée à chaud successivement à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau en alternant 2 ou 3 fois ces 2 dissolvants et le tout est jeté sur le filtre pour épuisement complet de la silice.

La liqueur acide ainsi obtenue est additionnée d'un excès d'ammoniaque et portée à l'ébullition. Il y a formation à partir de la petite quantité de chlorure ferrique que contient encore la solution, d'un précipité d'hydroxyde ferrique suffisamment abondant pour bien entraîner tout le radium E. On filtre alors sur G4 ; la liqueur ammoniacale passe fortement teintée en bleu-verdâtre et entraîne comme impuretés surtout du nickel et des traces de cuivre.

Le précipité resté sur le filtre, dont le poids est de l'ordre de 0 gr. 50 est formé essentiellement d'oxydes de fer, de plomb et de radium E. On le lave sur le filtre avec un litre d'eau bouillante, puis on le dissout en utilisant, en 4 fois, 4 cm³ d'acide chlorhydrique pur. Entre chaque addition de réactif, on ajoute sur le filtre quelques centimètres cube d'eau bouillante,

qui entraîne tout ce qui est soluble, tout en permettant une dissolution complète du résidu avec le minimum d'acide. Finalement, on lave le filtre avec un peu d'eau.

On étend alors la solution obtenue jusqu'à 600 cm³ avec de l'eau distillée et on y fait passer un courant lent d'hydrogène sulfuré pendant 10 minutes. Il se forme un précipité assez abondant de sulfure de plomb qui entraîne tout le radium E. On le filtre.

Afin de faciliter cette opération ainsi que les lavages ultérieurs, nous avons toujours employé ici comme filtre un G4 de 6 centimètres de diamètre, malgré le poids très faible de sulfure de plomb précipité (de l'ordre du décigramme). C'est le seul moment, en effet, au cours de cette longue manipulation, où nous sommes placés dans des conditions convenables pour effectuer un lavage efficace et éliminer les dernières traces de sels solubles que le précipité peut encore retenir. Cette opération est faite avec le plus grand soin à l'aide d'un litre d'eau chaude chargée d'hydrogène sulfuré (1).

Le résidu restant sur le filtre est constitué par du sulfure de plomb ayant entraîné toute la radio-activité, souillé d'une notable quantité de soufre résul-

(1) La nécessité d'un lavage très poussé à ce stade du traitement a été démontrée à la suite de vérifications opérées à l'Institut du Radium en vue de rechercher dans le produit obtenu la présence de radium. L'existence de cet élément ayant été reconnue une fois dans un précipité ainsi isolé, nous avons été amené dans la suite à soigner particulièrement les lavages et la présence de radium n'a plus été alors constatée.

tant de la réduction de l'acide sulfhydrique par le chlorure ferrique en solution dans la liqueur traitée. Pour le dissoudre aisément, nous avons eu recours à l'eau régale tiède fortement azotique (deux parties d'acide azotique pour une partie d'acide chlorhydrique). La quantité de réactif à employer pourra varier d'une expérience à l'autre ; cependant, pour solubiliser le résidu d'une part, et d'autre part laver soigneusement le filtre et ses parois, il faut en utiliser environ 20 à 30 cm³.

La solution chlorhydro-azotique ainsi obtenue est placée dans une petite capsule et évaporée rapidement au bain de sable. Elle laisse un résidu renfermant du plomb et du radium E partie à l'état de chlorure, partie à l'état d'azotate (1).

(1) L'emploi de l'eau régale présente l'avantage de conduire à une attaque rapide du soufre et des sulfures précipités, mais il aurait pu déterminer au cours de l'évaporation ultérieure à sec au bain de sable la volatilisation d'une partie du radium E à l'état de chlorure, ce dernier ayant des propriétés identiques à celles du bismuth. Nous nous sommes rendu compte que cette cause d'erreur n'était pas à craindre. En effet, une série de traitements à l'eau régale effectuée sur des quantités de sulfure de bismuth de l'ordre de 0 gr. 20, dans des conditions analogues à celles décrites ci-dessus, donnent, après évaporation, des résidus secs ne renfermant que des traces de chlorure, et dont les teneurs en bismuth ont été trouvées, dans les cas les plus défavorables, au plus inférieures de 2 % par rapport à celles mises en œuvre. Dans d'autres essais opérés sur des mélanges d'environ 0 gr. 20 de sulfure renfermant 1/5 de bismuth pour 4/5 de plomb, la perte en bismuth peut être considérée comme négligeable. Étant donné la proportion extrêmement faible de radium E par rapport à celle du plomb dans les sulfures obtenus dans le traitement décrit plus haut, toute perte en radium E apparaît comme impossible au cours de cette opération.

Finalement, l'on sépare dans ce produit le radium E du plomb en précipitant ce dernier par un excès suffisant d'acide sulfurique en milieu alcoolique, le radium E restant en solution en liqueur fortement acide. Le mode opératoire qui nous a conduit à la meilleure séparation est le suivant : sur le résidu de la dernière opération à sec, on verse 2 cm³ d'acide chlorhydrique, et on chauffe légèrement pour tout dissoudre. On ajoute alors 12 cm³ d'eau, puis 1 cm³ d'acide sulfurique et quand le mélange est suffisamment refroidi, 30 cm³ d'alcool.

On laisse en contact au minimum pendant 1 heure et on centrifuge assez longtemps pour éliminer le précipité de sulfate de plomb.

La liqueur hydro-alcoolique surnageant est décantée puis évaporée dans une capsule, d'abord au bain-marie pour éliminer l'alcool, puis au bain de sable. Vers la fin, on constate une légère carbonisation : on ajoute alors 1 ou 2 cm³ d'acide azotique et on continue l'évaporation jusqu'à sec.

Après toutes ces opérations, le radium E se trouve concentré dans un résidu constitué essentiellement par du sulfate de plomb et dont le poids est de l'ordre du milligramme. L'analyse spectrale que nous avons faite du produit final, nous a permis, en outre, d'y caractériser avec certitude la présence de fer, de niobium et de tantale. Toutes nos tentatives de purification plus complète ont échoué.

En résumé, une solution aqueuse renfermant environ 20 kilogrammes d'azotate de radio-plomb dans

50 litres d'eau, abandonnée à elle-même pendant un temps suffisant pour atteindre l'état d'équilibre radio-actif (pratiquement 15 jours) et soumise à l'ensemble des traitements précédents dont la durée est de 2 jours, fournit finalement un résidu dont le poids est voisin de 1 milligramme. Ce résidu renferme 20 à 30 millicuries de radium E soit en poids 0, mg. 00016 à 0 mg. 00024. Il a été trouvé exempt de radium et de radium D à l'Institut du Radium.

La solution d'azotate de radio-plomb décantée après traitement et abandonnée à elle-même est susceptible par désintégration du radium D de donner naissance à une quantité identique de radium E qu'on peut extraire à nouveau et ainsi de suite pendant une période de plusieurs dizaines d'années.

CHAPITRE III

MESURE DES QUANTITÉS DE RADIUM E RENDEMENT DES OPÉRATIONS D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION

Le radium E extrait par le procédé qui vient d'être décrit, peut être utilisé tel que, sans autre manipulation pour l'étude même du rayonnement β qu'il émet.

La propriété fondamentale du rayon β est d'ioniser l'air sur son parcours. Nous insisterons sur cette propriété, car c'est sur elle qu'on s'appuie, pour la mesure de ce rayonnement et indirectement, pour le dosage d'un corps émetteur de ces rayons. Nous verrons que l'on parvient ainsi à déterminer exactement la valeur d'une quantité de matière radio-active absolument impondérable et cela avec une grande précision.

On peut mettre en évidence d'une façon très nette l'ionisation de l'air sur le trajet d'un rayon β .

On connaît l'expérience de physique classique : quand une atmosphère gazeuse saturée de vapeur d'eau subit une détente brusque, on constate la

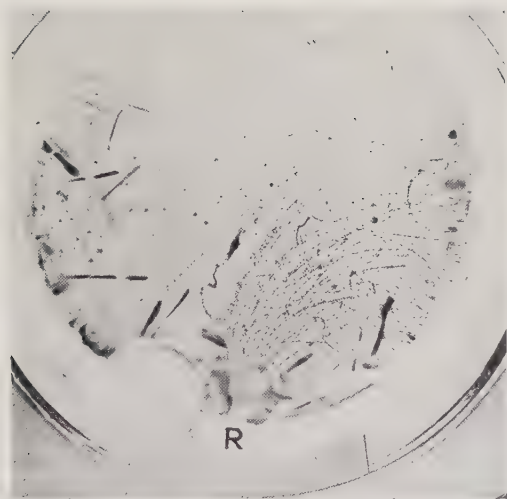


Fig. 3. — Photographie des trajectoires de brouillard de rayons β émis par le radium E dans un champ magnétique.

condensation de la vapeur d'eau sous forme de brouillard qui envahit cette atmosphère ; cette expérience, dans son principe, est destinée à démontrer que la détente brusque et par conséquent « adiabatique » d'un gaz abaisse fortement sa température et que, dans ces conditions, il devient sursaturé de vapeur d'eau, qui se condense. Mais la condensation ne se produit plus si l'atmosphère gazeuse est exempte de poussière. D'autre part, on a montré que les ions gazeux se comportent, dans ce cas, exactement comme les grains de poussière et, qu'à leur contact, les gouttelettes de brouillard ont également tendance à se former.

Or, nous venons de voir que sur le trajet d'un rayon β , les molécules gazeuses sont ionisées.

Done, si l'on produit la détente brusque d'une atmosphère gazeuse, saturée de vapeur d'eau, exempte de poussières, mais traversée par des rayons β ; la vapeur va se condenser, à l'instant précis de la détente, sur les ions gazeux, c'est-à-dire sur la trajectoire des rayons qui sera alors rendue parfaitement visible et que l'on pourra même photographier pour un examen plus attentif.

Cette expérience, due à C. T. R. Wilson, permet d'obtenir ce qu'on appelle des « trajectoires de brouillard » : elle est très démonstrative de l'action ionisante de certains rayonnements et elle s'est montrée féconde pour leur étude. En particulier, la particule β étant chargée négativement, sa trajectoire doit s'incurver dans un champ magnétique. C'est

bien ce que l'on constate en effet : si la chambre à détente, traversée par les rayons β , est entourée d'un solénoïde, la trajectoire de brouillard devient un arc de cercle.

La figure 3 représente des trajectoires obtenues à l'aide de ce procédé par M. Lecoin de l'Institut du Radium avec du radium E fourni par nous.

L'ionisation d'un gaz par les rayons β étant ainsi démontrée, nous n'avons plus aucune difficulté pour exposer le principe de la mesure du rayonnement.

Exposé du principe de la mesure du rayonnement β .

Construisons en effet le dispositif suivant (fig. 4) :

En C se trouve un condensateur formé simplement par deux plateaux éloignés l'un de l'autre de plusieurs centimètres et séparés par de l'air ; l'un des plateaux est au sol ; l'autre plateau est relié à un des pôles d'un générateur quelconque d'électricité donnant une tension constante (une batterie d'accumulateurs, par exemple) et dont l'autre pôle est au sol. Entre ce dernier plateau et le générateur se trouve un électromètre sensible.

Dans ces conditions, il ne passe aucun courant dans le système.

Supposons maintenant que l'atmosphère comprise entre les deux plateaux du condensateur soit parcourue par les rayons β provenant d'une substance R placée dans le voisinage (fig. 5).

Les rayons ionisent l'air compris entre les deux

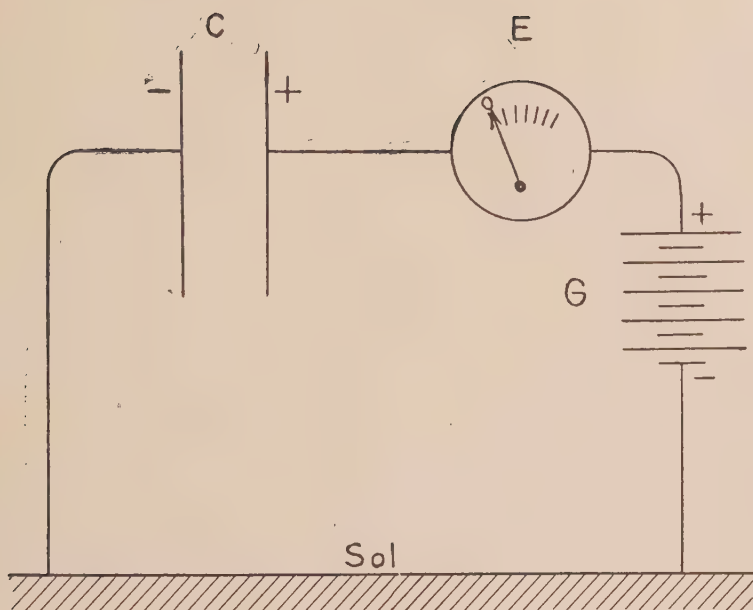


Fig. 4.

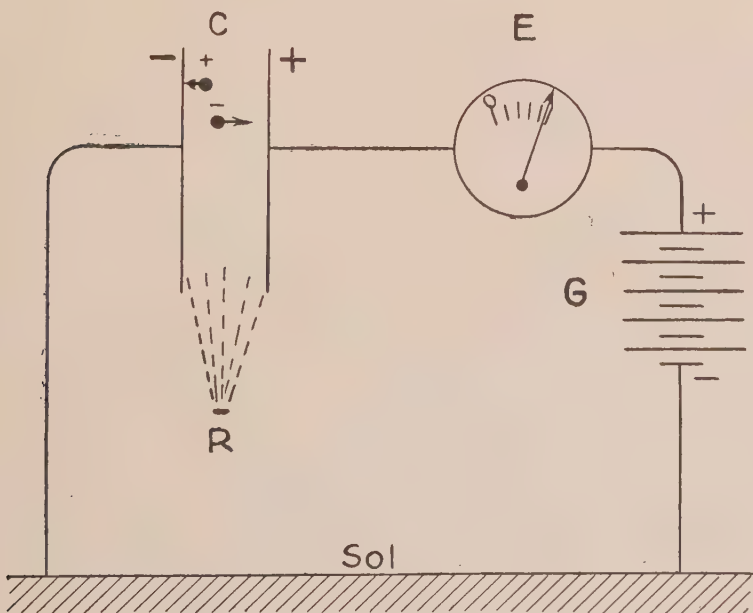


Fig. 5.

plateaux ; il se forme des ions positifs et négatifs qui sont attirés respectivement par les plateaux chargés d'électricité de nom contraire.

Il s'ensuit une décharge partielle du plateau positif, décharge aussitôt compensée par le générateur, tandis que de l'électricité positive s'écoulera dans le sol par l'autre plateau. Il passera donc un courant, dans l'électromètre E dont l'intensité sera proportionnelle à l'ionisation produite entre les deux plateaux.

Cette intensité dépend-elle aussi du potentiel auquel on porte le plateau positif ? Oui, si ce potentiel est inférieur à une certaine valeur, dite critique, qui est de 400 volts dans l'air ; au-dessus de cette limite, la cause ionisante restant la même, le courant produit est indépendant du potentiel auquel on porte le plateau : le courant obtenu est dit « à saturation ».

Mais, même dans ces conditions, l'intensité du courant est très faible : elle est de l'ordre du millionième de milliampère ; les électromètres sensibles peuvent apprécier ces faibles courants, mais non pas les mesurer directement. Aussi, dans la pratique, après avoir réalisé les conditions permettant d'obtenir le courant de saturation, emploie-t-on couramment la méthode suivante :

Le courant d'ionisation à mesurer est *opposé* dans un électromètre très sensible à un courant produit par un quartz piezo-électrique.

Description de l'appareil utilisé

Nous allons décrire successivement les appareils qui nous ont servi pour nos mesures, c'est-à-dire :

- a) L'électromètre sensible ;
- b) Le condensateur, que nous appellerons désormais « chambre d'ionisation » ;
- c) L'appareil fournissant la tension constante ;
- d) Le quartz piézo-électrique.

* * *

a) *Electromètre*. — L'électromètre est du type à quadrants, perfectionné par Curie, puis par Debiérne. Il se compose essentiellement (fig. 6) :

1^o D'une aiguille *a*, extrêmement légère, suspendue librement au bout d'un fil fin de bronze de 50 centimètres de longueur environ ; cette aiguille est portée au potentiel de 80 volts à l'aide d'une batterie de piles sèches. Un miroir *M*, solidaire de l'aiguille permet d'en suivre la rotation par une méthode optique ;

2^o De quatre doubles quadrants, reliés électriquement par paires. La paire de quadrants 2 est en permanence au sol. La paire 1 est reliée à la fois à une des faces de la lame du quartz et à l'armature isolée de la chambre d'ionisation. Dans l'intervalle des mesures, elle est mise au sol à l'aide d'une clef qui se trouve sur le socle du quartz.

Pour régler l'appareil, on commence par mettre le plan du miroir dans le grand axe de l'aiguille, on accroche ensuite le fil *f* et on fait coïncider l'axe

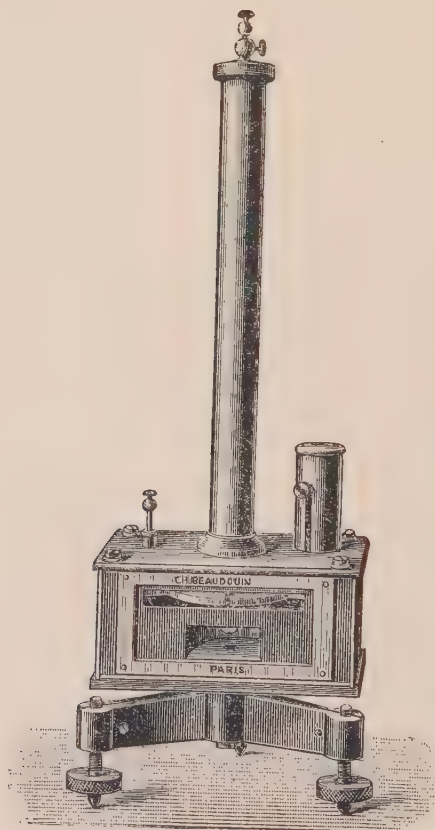
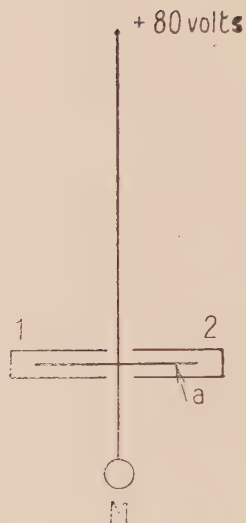
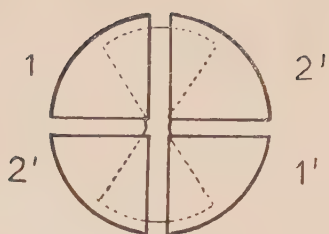


Fig. 6. — Électromètre.

de l'aiguille avec l'axe de symétrie des quadrants, l'aiguille étant reliée au sol. On porte ensuite l'aiguille à 80 volts ; si elle dévie, on la ramène à sa position première en agissant sur une vis micrométrique qui permet le déplacement en hauteur d'un seul des quadrants.

Cet électromètre constitue un appareil très sensible : l'aiguille dévie d'une façon notable quand on frotte légèrement avec le doigt la borne isolée.

b) *Chambre d'ionisation*. — La chambre d'ionisation dont nous nous sommes servi est celle décrite par M^{me} Irène Curie dans le *Journal de Chimie Physique*, tome XXII, n^o 7, 30 octobre 1925, page 471.

Cette chambre se compose (fig. 7) :

1^o D'une tige isolée T, reliée à l'électromètre ;

2^o D'un cylindre métallique C de 90 millimètres de diamètre, de 205 millimètres de hauteur. Ce cylindre est fermé à sa partie inférieure par une feuille d'aluminium F de 0, mm. 01 d'épaisseur. C'est à travers cette feuille que pénètrent les rayons β émis par le radium E ; ils ne sont que peu absorbés par elle (on sait qu'il faut 0, mm. 16 d'Al pour absorber la moitié du rayonnement β émis par le radium E) mais tous les rayons α , émis par le polonium, ou les rayons β mous émis par le radium D sont complètement arrêtés. L'on se trouve donc dans de très bonnes conditions pour mesurer le radium E et lui seul ;

3^o Enfin une enveloppe cylindrique A, reliée au sol, et n'entourant pas la feuille basale forme anneau de garde.

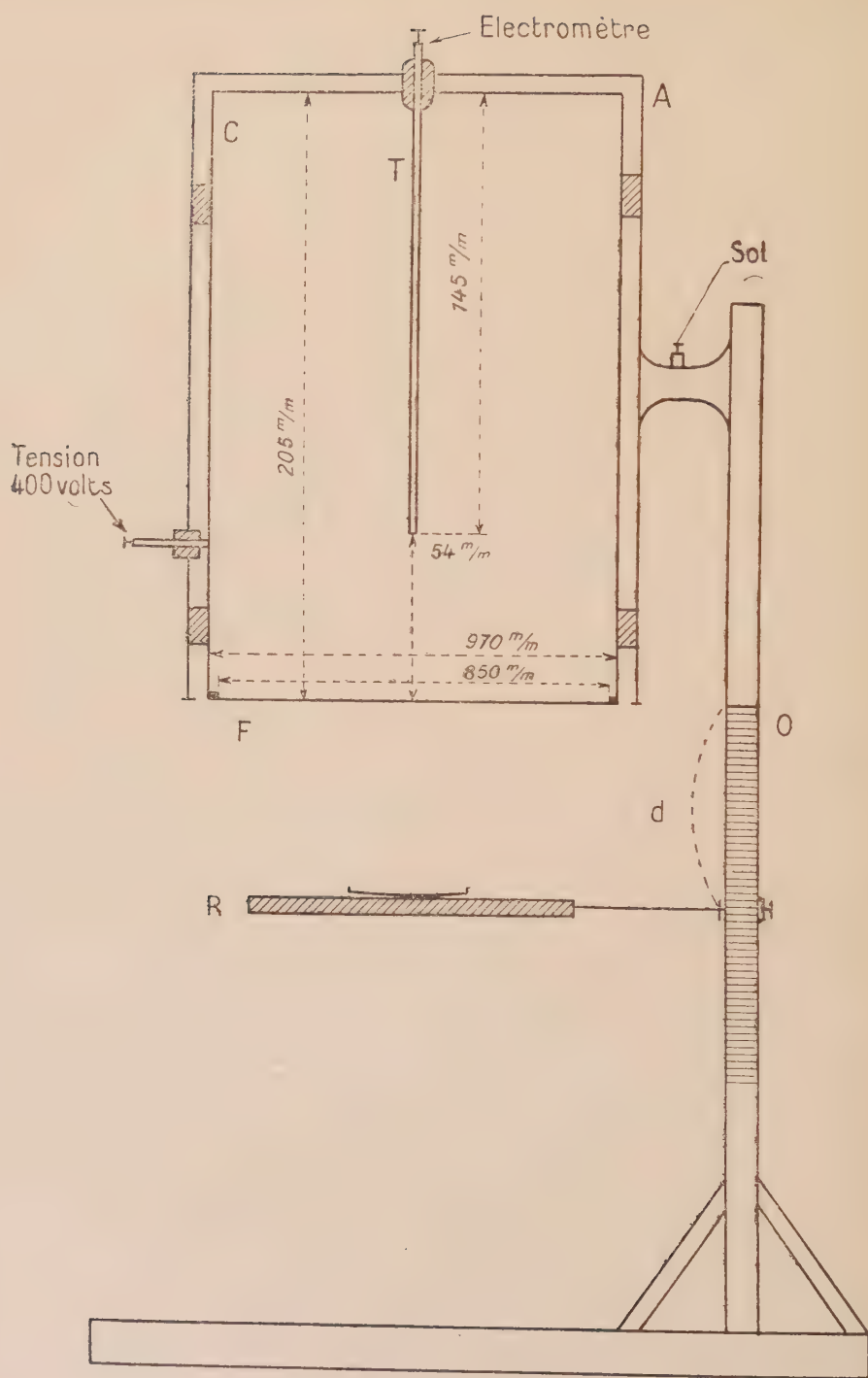


Fig. 7. — Chambre d'ionisation.

Cette chambre est reliée à un support qui comporte une règle graduée en centimètres le long de laquelle peut se déplacer un plateau R destiné à supporter la substance radioactive que l'on peut ainsi rapprocher plus ou moins du fond de la Chambre.

M^{me} Irène Curie a fait l'étude complète de cette chambre (*loc. cit.*) avec du radium E en équilibre avec des quantités de radium D et de Polonium qui pouvaient être mesurés en valeur absolue à l'aide de méthodes un peu différentes, sur lesquelles nous n'insisterons pas. De cette étude, il résulte que : à 25 centimètres du fond de la chambre, 7 millicuries de radium E donnent un courant d'ionisation dans l'air de 1 unité électrostatique ; à 5 centimètres, pour la même quantité de radium E, le courant obtenu est 15,7 fois plus intense ; à 40 centimètres, il est 3,2 fois plus faible.

Comme les courants que l'on peut produire pratiquement avec le quartz sont compris entre $\frac{1}{200}$ et 5 U. E. S., on voit qu'à l'aide de cette chambre, en employant suivant la quantité de substance les distances de 5, 25 ou 40 centimètres, on peut mesurer des quantités de radium E comprises entre $\frac{1}{400}$ (qui donne à 5 centimètres un courant de $\frac{1}{200}$ U. E. S.) et 50 millicuries (correspondant au courant de 5 U. E. S. à 40 centimètres) ce qui est très suffisant pour la pratique.

c) *Appareil fournissant la tension constante.* — La

tension constante que l'on applique au cylindre C, peut être fournie par une batterie d'accumulateurs : c'est même la solution idéale au point de vue électrique, mais qui a l'inconvénient d'exiger l'entretien d'une batterie d'accumulateurs donnant 400 volts au minimum, ce qui représente une lourde suggestion pour un laboratoire non spécialisé. Le Laboratoire National de Contrôle des Médicaments a donc mis à l'essai un appareil qui permettrait d'obtenir la tension constante nécessaire en modifiant le courant urbain à l'aide de procédés classiques : kénotron, transformateur et condensateur. Le procédé s'est d'abord révélé insuffisant : le courant transformé n'était pas assez régulier et l'électromètre accusait ses variations. Cependant, grâce à l'adjonction d'un dispositif spécial comportant des lampes au néon, on parvint à obtenir un zéro parfaitement stable, ce qui nous permit de faire nos mesures dans d'excellentes conditions. Nous ne nous croyons pas autorisés à publier le schéma de cet appareil, l'inventeur n'ayant encore lui-même rien fait paraître à ce sujet.

d) *Quartz piezo-électrique.* — Le quartz piezo-électrique a été établi par P. et J. Curie, en 1881. La pièce principale de cet appareil est une lame de quartz ayant environ 10 centimètres de longueur, 1 cm. 5 de largeur et 0 mm. 5 d'épaisseur ; cette lame est taillée dans un beau cristal de quartz suivant une orientation déterminée. Les deux extrémités de la lame sont fixées dans des montures métalliques

munies de crochets ; l'une de ces montures permet de suspendre la lame ; l'autre permet de la charger au moyen d'un plateau sur lequel on pose des poids. Quand on exerce une traction sur cette lame, les propriétés piezo-électriques se manifestent ; des quantités d'électricité égales et de signe contraire apparaissent sur les deux faces. Ces quantités d'électricité sont rigoureusement proportionnelles d'une part au poids tenseur, p , d'autre part, à un facteur K constant pour chaque lame et qui dépend de ses dimensions. Ce facteur est déterminé une fois pour toutes au cours d'un étalonnage que le constructeur fait faire par les laboratoires de l'Institut du Radium de Paris. On a donc : $Q = K \times p$.

La lame dont nous nous sommes servis avait une constante $K = 8,12$, ce qui signifie que pour une traction de 1 kilog apparaissait sur chaque face de la lame 8,12 unités électrostatiques de quantité d'électricité soit :

$$\frac{8,12}{3 \cdot 10^{10}} \quad \text{coulombs}$$

« Nous retrouvons là, des quantités d'électricité qui sont tout à fait du même ordre de grandeur que celles transportées par les courants d'ionisation. Comme d'autre part les valeurs produites par le quartz sont exactement déterminées, nous avons là, le procédé idéal qui va nous permettre d'opposer dans notre électromètre au courant d'ionisation à mesurer, un courant de même valeur et exactement connu.

Il ne nous reste plus qu'à dire comment on arrive en pratique à produire un courant avec un appareil qui semble plutôt destiné à développer des charges statiques.

Quand on agit sur la lame avec un poids, il se développe les charges $+ Q$ et $- Q$ sur chacune des faces, respectivement. Laissons le poids sur le plateau, neutralisons ces charges et soulevons le poids ; les charges contraires $- Q$ et $+ Q$ vont maintenant apparaître sur les mêmes faces. Nous pouvons relier une des faces au sol, la face $- Q$ par exemple, il reste qu'en soulevant le poids, nous avons développé une charge $+ Q$ d'électricité. Si nous avons mis t secondes à soulever le poids, un conducteur relié à la face $+ Q$ et laissant écouler l'électricité, aura été le siège d'un courant

$$i = \frac{Q}{t}$$

En pratique, quand on veut faire une mesure (fig. 8), on commence par mettre sur le plateau P, un poids que l'on suppose approprié à l'activité du produit à mesurer, puis, on ouvre la clef C, ce qui isole le quartz, on met en marche un chronomètre et on commence à soulever le poids.

On fait en sorte que le spot reste au zéro (1) ; quand le poids est complètement soulevé, on arrête le chronomètre. Le courant produit est

$$i = \frac{Q}{t}$$

(1) Il y a là un tour de main qui nécessite une certaine pratique.

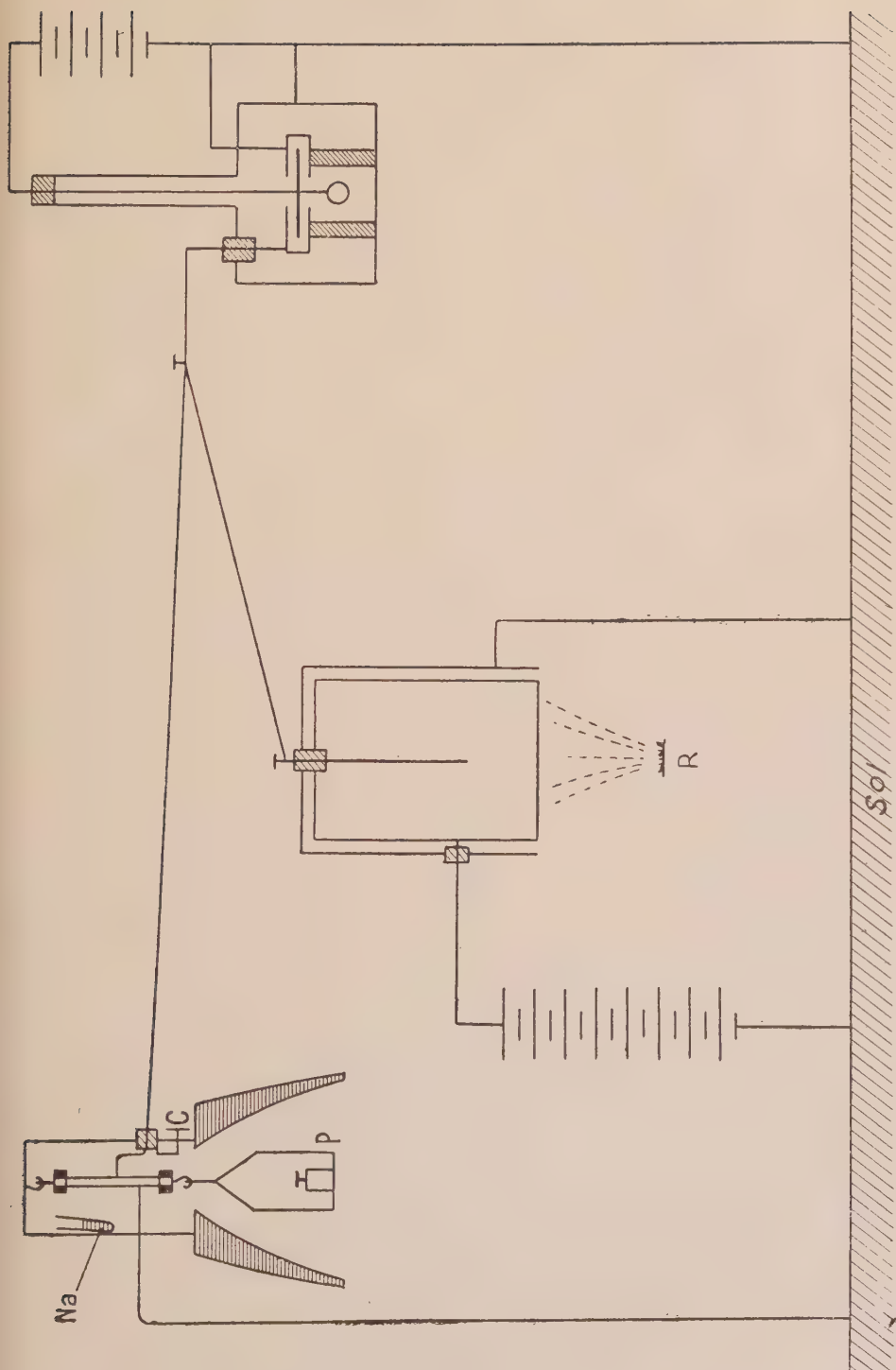


Fig. 8. — Montage du quartz piézo-électrique pour mesures de radioactivité.

or $Q = K \times p$ donc $i = K \times \frac{p}{t}$

i s'exprime en unités électrostatiques (U. E. S.)

K est la constante de la lame ;

t est le temps en secondes, mesuré à l'aide d'un chronomètre donnant au moins le $\frac{1}{5}$ de seconde.

Montage de l'appareil

L'assemblage complet de l'appareil est représenté figure 8. Ce schéma est assez explicite par lui-même. Nous indiquerons seulement l'importance des isollements. Les conducteurs, en particulier, sont formés de fils tendus dans l'axe de longs tubes de laiton reliés au sol. Aux extrémités, pour soutenir les fils se trouvent des bouchons d'ambre qui doivent être maintenus en état parfait de propreté et de sécheresse. Le quartz piézo-électrique est continuellement dans une atmosphère maintenue sèche par des fragments de sodium. L'ensemble de l'appareil doit être placé dans une pièce exempte de vibrations, où l'on ne pratique aucune manipulation chimique, surtout s'il s'agit de corps radio-actifs.

En résumé, le nombre de millicuries de radium E sera donné par les formules suivantes :

Si la mesure est faite à 5 centimètres :

$$\frac{1}{15,7} \times 7 \times K \times \frac{p}{t}$$

Si la mesure est faite à 25 centimètres :

$$7 \times K \times \frac{p}{t}$$

Si la mesure est faite à 40 centimètres :

$$3,2 \times 7 \times K \times \frac{p}{t}$$

p étant exprimé en kilogrammes, t , en secondes.

C'est avec cet appareil, tel qu'il vient d'être décrit et en appliquant les formules ci-dessus que nous avons effectué toutes nos mesures.

Description des mesures de radioactivité ayant permis la mise au point du procédé de purification du radium E

Pour arriver à mettre au point, la méthode de purification qui a été exposée au chapitre précédent, il a fallu dans de nombreux essais suivre pas à pas, l'entraînement du radium E par les précipités ou sa solubilisation complète dans les liqueurs. Naturellement, les mesures ne peuvent être faites correctement que sur le produit d'évaporation à sec de solutions dans une capsule plate déposée sur le plateau R ; ou bien encore sur un précipité recueilli sur un filtre de Buchner, dont la rondelle de papier est ensuite séchée à l'étuve, puis portée sur le dit plateau.

Dans ces conditions, on peut avoir une idée très précise du rendement des opérations, et à ce sujet,

nous allons successivement répondre aux questions suivantes :

1^o Le flocculat d'hydroxyde ferrique entraîne-t-il tout le radium E contenu dans la solution d'azotate de plomb ?

2^o Quelle est la perte en radium E au cours des différents traitements constituant la purification ?

3^o Quelles sont les quantités de radium E effectivement fournies en fin de purification par l'application du procédé ?

1^o Pour savoir dans quelle mesure le flocculat d'hydrate ferrique entraîne le radium E de la solution d'azotate de plomb, nous avons fait l'essai suivant :

Une de nos solutions de 50 litres d'azotate de plomb après être restée au repos pendant 13 jours fut soumise à 2 extractions consécutives à 24 heures d'intervalle.

La première extraction nous a fourni 28 millicuries, tandis que la deuxième nous en a donné 7.

Or, 28 millicuries de radium E ne valaient plus au second jour que 25,5 millicuries. On peut admettre que la quantité de radium E qui se serait trouvée là le second jour eût été de :

$$25,5 + 7 = 32,5 \text{ millicuries.}$$

Il s'ensuit que le premier jour, la quantité de radium E présente était au plus de 32 millicuries.

Le rapport du rendement de l'extraction $\frac{28}{32}$ soit $\frac{87,5}{100}$ est satisfaisant.

Il est cependant bien évident que par ce procédé, nous n'avons pu mettre en évidence que le rapport de la quantité de radium E entraînée à celle entraînable et que, en toute rigueur, nous n'avons pas répondu à la question posée qui était de savoir si nous entraînions bien tout le radium E « présent ». La connaissance de cette dernière quantité ne pourrait être déduite qu'à la suite d'une étude très délicate sur la proportion de polonium existant à l'équilibre ; elle nécessiterait la possession de solutions d'azotate de radio-plomb absolument pures principalement sous le rapport de la silice, et au repos depuis au moins 6 mois. Nous n'avons pu aborder cette question qui dépasse singulièrement le cadre de ce travail.

2^o Au cours des différentes manipulations qui constituent la purification du dépôt d'hydrate enrichi, on a la possibilité de mesurer à plusieurs reprises les quantités de radium E présentes.

Dès le début, aussitôt après la précipitation de la majeure partie du plomb à l'état de chlorure, on a une solution dont le volume occupe environ 250 centimètres cubes. On mesure exactement ce volume et on en prend 5 centimètres cubes que l'on évapore à sec dans une capsule plate. On peut mesurer l'activité présente et on a ainsi une première notion de la quantité totale d'activité extraite (A_1). Cette valeur est d'ailleurs approchée par défaut, car une partie du rayonnement est absorbée par les impuretés : l'erreur qui en découle, d'ailleurs impossible à déter-

Extractions de radium E (Avril-Juin 1932)

Date	Solution	A_1	A_2	A_3	A_4	Rapport $\times 100 A_4/A_1$
20-24-22 Avril 1932.....	I	33,4	30	26,75	24,65	65,8
25-26-27 Avril 1932.....	II	30,7	31	25	23,4	76,2
2-3-4 Mai 1932.....	I	24,4	25	22,7	20	83,3
9-10-11 Mai 1932.....	II	32,3	32,47	30	26,7	82,3
18-19-20 Mai 1932.....	I	29	26,7	20,66	19	65,5
30-31 Mai-4er Juin 1932....	II	32,2	30,3	28,4	28,4	88
6-7-8 Juin 1932.....	I	28,5	26,4	26	25	87
12-13-14 Juin 1932.....	II	27,2	25,26	24,6	22,7	83,4
19-20-21 Juin 1932.....	I	25,4	26	21,65	19	74,8
27-28-29 Juin 1932.....	II	29	28	28	25,2	86,8

miner en toute rigueur, ne peut être que faible si la surface de la capsule est assez grande, étant donnée la pénétration élevée du rayonnement β du radium E.

Les mesures sont ensuite faites avec plus de précision, car elles portent sur la totalité du radium E :

Sur le résidu de l'évaporation à sec de la solution aqueuse après traitement à l'éther (A_2) ;

Après évaporation à sec de la solution de sulfure de plomb dans l'eau régale (A_3).

Sur le produit final purifié (A_4).

Nous rassemblons dans le tableau ci-contre les différents rendements obtenus au cours de nos essais, en nous basant sur les dix dernières manipulations, qui, évidemment, ont été les mieux conduites. Les résultats trouvés sont exprimés en millicuries.

L'examen du tableau permet de remarquer que, dans quelques extractions, A_1 est supérieur à A_2 , cela provient de deux causes :

1^o Incertitude plus grande de la valeur A_1 , puisqu'elle ne porte que sur une petite fraction de l'activité, mesurée sur une partie aliquote et de ce fait présente un degré de précision moindre ;

2^o Degré de pureté moindre du radium E, entraînant l'absorption d'une partie de son rayonnement par la matière qui l'entourne, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Dans l'ensemble, nous avons obtenu 2 rendements à 65 %, 2 à 75 % et 6 supérieurs à 80 %. Il s'agit là d'un résultat très satisfaisant, surtout si l'on considère que l'ensemble des manipulations exige

24 heures pendant lesquelles le radium E perd 12 % de sa masse par suite de sa désintégration spontanée. Toutefois, la valeur exprimée pour ce rendement est un maximum, sur lequel il faut faire les réserves relatives à l'incertitude qui règne sur la première mesure (A_1).

En outre, le tableau précédent montre également que si, comme nous l'avons fait, on laisse chacune de nos solutions au repos 14 jours entre chaque extraction, la quantité de radium E sur laquelle on peut compter après purification est au minimum de 20 millicuries. Comme chacune de nos solutions contient 20 kilogs d'azotate de radio-plomb, on peut donc donner l'estimation suivante :

1 kilog d'azotate de radio-plomb, au repos depuis 14 jours peut fournir par le procédé d'extraction et de purification décrit, 1 millicurie de radium E.

Mais nous voyons qu'il s'agit là d'un minimum, puisque nous avons pu préparer des sources valant jusqu'à 28 millicuries.

Le moment est venu de dire que, d'une part, il est impossible de trouver dans la littérature un procédé d'extraction systématique du radium E à partir du radio-plomb, et que d'autre part, il est vraisemblable que de telles quantités de radium E n'avaient jamais été rassemblées.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE SOLUTIONS SALINES DE RADIUM E

ESSAIS BIOLOGIQUES

Si la littérature concernant l'extraction et la purification du radium E est inexistante, par contre, les biologistes ont déjà publié un certain nombre de notes concernant les propriétés physiologiques ou thérapeutiques de ce produit.

Il y a là un paradoxe évident, car comment aurait-on pu faire des essais quelconques avec un corps dont la préparation est inconnue ? L'explication de ce fait est la suivante : on a pu préparer du radium E à partir de radium D exempt de plomb. Ce radium D est extrait soit de solutions de radium pur laissées longtemps au repos, soit des résidus provenant de l'émanation du radium après son utilisation en thérapeutique, par exemple. Cette préparation n'est alors rien d'autre qu'une séparation de radium D, isotope du plomb d'avec le radium E isotope du bismuth : toute la difficulté est d'ordre technique, étant donné les très petites quantités de matière en jeu.

On comprend donc que nous puissions affirmer que notre procédé d'extraction du radium E à partir du radio-plomb est le premier essai de ce genre dont on trouve mention dans la littérature et que cela n'empêche pas qu'avant nous, le radium E fût connu, que ses constantes physiques aient été déterminées et que diverses expériences aient pu être tentées.

Nous allons donner un aperçu sommaire des essais biologiques pratiqués avec le radium E et qui étaient déjà presque terminés, alors que nous commençons nos travaux.

Kahn et Wirth (1927) injectent à des cancéreux inopérables, une préparation aqueuse de bismuth soluble ; ils signalent qu'ils accroissent ainsi la radio-sensibilité des tumeurs, phénomène qu'ils attribuent à la fixation du bismuth dans l'intérieur de celles-ci. Se basant sur ces constatations, Kahn entreprend des expériences sur des souris porteuses d'épithélioma greffé. Par injection de bismuth, il obtient la régression d'un certain nombre de tumeurs. Il analyse chimiquement des cancers d'origine animale et humaine provenant de sujets ainsi traités et trouve que le bismuth s'est accumulé dans le tissu cancéreux.

Cependant, le même composé bismuthique, essayé par d'autres thérapeutes, ne leur a pas donné les mêmes effets encourageants, ni directs, ni secondaires par radio-sensibilisation (Lasch et Neumann, 1929 ; Herbst, 1929 ; O'Brien et Schneider, 1930). Si Zadik (1930) confirme histochimiquement l'affinité élective du bismuth pour les tumeurs malignes,

ses résultats sont en contradiction avec ceux de Califano (1928).

Kahn, continuant la série de ses essais, associe alors au bismuth son isotope, le radium E, et il injecte le mélange à des souris greffées. Une semaine après l'injection, il constate que la totalité du complexe Bismuth-Radium E retenu dans les tissus normaux ne correspond qu'au $1/3$ ou au $1/5$ de celui emmagasiné dans la tumeur. De là, à envisager l'emploi du bismuth radioactif dans la thérapeutique du cancer il n'y avait qu'un pas : le produit radioactif fixé sur les cellules cancéreuses entraînera leur destruction par l'émission de son rayonnement β . Néanmoins, les essais entrepris par Kahn, en thérapeutique humaine, ne furent pas encourageants. C'est alors qu'intervint Lacassagne, puis Lacassagne et Nyka qui se livrèrent à deux séries d'expériences : une sur des souris atteintes de cancer spontané, l'autre sur des lapins porteurs de tumeur greffée. Voici les conclusions auxquelles aboutirent ces auteurs :

« L'organotropisme du radium E a été trouvé sensiblement analogue à celui, déjà connu, d'autres substances radioactives (le polonium notamment) ce sont les reins et la rate qui accumulent la plus forte quantité de radium E, puis le foie. Les tumeurs malignes retiennent une proportion de corps radioactif variable selon l'espèce histologique à laquelle elles appartiennent, mais toujours inférieure à celle des organes précités.

« La rétention du radium E dans les reins et les

organes hématopoïétiques produit une altération de l'état général des animaux, avec diminution importante du nombre des éléments figurés du sang et néphrite.

« Néanmoins, ces doses toxiques ont été insuffisantes pour entraîner la régression des tumeurs malignes. »

La question du traitement du cancer par les injections de radium E étant ainsi tranchée, il n'en reste pas moins, que l'action biologique du radium E pouvait être étudiée dans une autre direction.

Dès 1924, Lacassagne et Paulin, en effet, ont montré l'action nettement microbicide du rayonnement β émis par l'émanation du radium. Poursuivant la même idée, nous avons été amené à étudier les points suivants que nous allons développer dans ce chapitre.

1^o Action du rayonnement β du radium E sur le bacille pyocyanique ;

2^o Préparation de composés du radium E solubles, les uns dans l'eau, les autres dans l'huile ;

3^o Différence de localisation du radium E injecté dans la veine de l'animal en solution aqueuse ou huileuse et les conséquences qui en résultent ;

4^o Essai d'application au traitement de la tuberculose pulmonaire.

I

Voici la technique employée pour l'étude de l'action microbicide du rayonnement β .

On prend une culture de Bacille Pyocyanique en bouillon (1) et on la verse sur une plaque de gélose nutritive coulée en boîte de Petri ; au bout de quelques instants, quand le bouillon s'est uniformément réparti, on en réaspire l'excès en inclinant un peu la boîte.

On a eu soin de préparer auparavant une petite lame sur laquelle on a fixé la substance radioactive.

Les lames dont nous nous sommes servi pour ces essais étaient des lames de zinc de 1 centimètre carré sur laquelle le radium E contenu en solution aqueuse très légèrement acide venait se déposer par déplacement. On recouvrait ensuite de vernis à tableaux afin d'éliminer toute possibilité d'action chimique. On laisse sécher le vernis qui forme une mince couche que traverse facilement le rayonnement β . On mesure la radioactivité par le procédé habituel. Puis on pique cette lame, dans la gélose au centre de la boîte de Pétri, et on met à l'étuve 48 heures.

On observe alors l'aspect de la figure 9.

La culture a poussé d'une façon homogène sur toute la surface de la gélose, sauf dans une zone de stérilité qui entoure la plaque radioactive, et qui s'étend jusqu'à $1/2$ centimètre de chaque côté de la lame.

Nous avons fait cette expérience 2 fois avec des lames présentant une radioactivité faible (2 ou

(1) Nous remercions M. Deval, chef de travaux de bactériologie à la Faculté de Pharmacie qui a bien voulu mettre des cultures à notre disposition.

3 millicuries) et les 2 fois nous avons obtenu le même résultat.

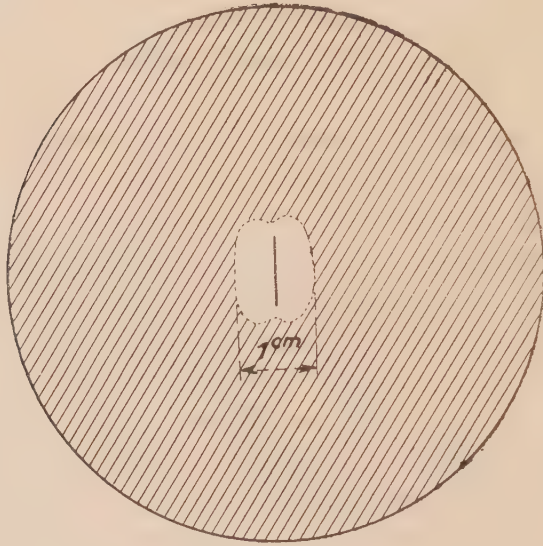


Fig. 9.

Nous avons fait des expériences comparatives avec des lames non radioactives, préparées de la même façon, vernies, et piquées en un autre point de la préparation : nous n'avons pas remarqué de zone de stérilité autour de ces lames.

Nous n'avons malheureusement pas eu le loisir d'expérimenter plus souvent, avec des quantités de radium E plus élevées, sur d'autres espèces microbiennes. Nous croyons qu'il y a là des expériences plus précises à faire.

En effet, il serait très utile dans certaines infec-

tions qui ont pour siège des culs-de-sac glandulaires inaccessibles aux antiseptiques courants d'avoir un moyen d'atteindre le corps microbien à distance, à travers l'épaisseur de la muqueuse et de la paroi glandulaire elle-même.

II

Encouragés néanmoins, par cette expérience sur le bacille pyocyanique, et voulant essayer le plus tôt possible l'action du radium E sur la plus redoutable des infections : la tuberculose pulmonaire, nous fûmes tout d'abord amené à préparer des solutions aqueuses et des solutions huileuses radioactives.

Nous inspirant des travaux de M. le Professeur Picon sur les tartrates et les citrates de bismuth, nous nous sommes d'abord efforcé de trouver une méthode permettant de solubiliser facilement l'oxyde jaune de bismuth, composé dont les conditions de préparation sont aisées à reproduire.

Nous nous sommes donc livré aux essais suivants :

Nous avons précipité du sous-nitrate de bismuth, préalablement solubilisé dans une liqueur acide, par de la soude en excès. Nous avons porté à l'ébullition pendant un certain temps jusqu'à obtention d'un oxyde jaune, lequel nous avons lavé et séché.

Nous avons essayé de dissoudre cet oxyde dans les acides tartrique ou citrique en présence de soude

en excès. Nous avons constaté qu'il existe une proportion d'oxyde, d'acide et de soude telle que la dissolution s'opère rapidement à froid. Cette proportion est : pour l'acide tartrique :

Oxyde de bismuth	1
Acide tartrique	4
Soude caustique	8

pour l'acide citrique :

Oxyde de bismuth	1
Acide citrique.....	3
Soude caustique	6

Les solutions ainsi obtenues sont stables quand on sature l'excès de soude par un acide.

Pour la dissolution dans l'eau de notre résidu radioactif contenant le radium E, voici comment nous opérons :

On agitait le résidu avec 2 ou 3 centimètres cubes d'eau, puis on portait à l'ébullition en présence de 0 gr. 50 de soude caustique (soit 1 cm³ 25 de lessive de soude Codex). On ajoutait ensuite 0 gr. 25 d'acide tartrique. On filtrait. On saturait l'excès de soude par quelques gouttes d'HCl dilué jusqu'à neutralité au tournesol. On mesurait le volume du liquide filtré. On en évaporait à sec au bain-marie une petite portion exactement connue dont on déterminait l'activité. On en déduisait l'activité du reste. Le passage en solution du résidu radioactif se fait avec un rendement de 70 à 80 %.

Pour la préparation de solutions huileuses, nous nous sommes adressé à l'acide camphocarbonique ; le sel correspondant de bismuth ayant été préparé par M. Picon qui a constaté la grande solubilité dans l'huile de ce composé. Le résidu radioactif est dissous avec 1 ou 2 cm³ d'acide chlorhydrique dilué. On porte cette solution dans une ampoule à décantation, on ajoute 10 cm³ d'alcool, de la soude jusqu'à réaction alcaline, puis une solution alcoolique au dixième d'acide campho-carbonique jusqu'à réaction légèrement acide. On agite alors la solution ainsi obtenue avec 30 cm³ de benzine.

Si du camphocarbonate de radium E s'est formé, il aura grande tendance à passer dans la benzine qui sera radioactive ; c'est bien ce que l'on constate en effet : on laisse se séparer en 2 couches. On décante, on recueille la benzine. On la filtre. On mesure le volume du liquide filtré. On en évapore à sec au bain-marie une petite portion dont on détermine l'activité. On en déduit l'activité du reste.

Quand on veut préparer une solution huileuse contenant x millicuries, il est facile de calculer combien de centimètres cubes de la solution benzénique il faut prendre. On y ajoute la quantité d'huile voulue et on évapore la benzine au bain-marie ; il reste une solution huileuse radioactive exactement dosée.

En opérant dans ces conditions, on peut faire passer du radium dans l'huile dans la proportion de 50 à 75 %.

III

En possession de solutions aqueuses et huileuses de radium E, nous avons fait, en collaboration avec M. Lacassagne un certain nombre d'expériences sur les animaux. Toute la partie biologique avec les résultats qu'elle comporte a fait l'objet d'une note, publiée en commun à la Société de Biologie (Séance du 12 novembre 1932, tome CXI, page 550). Ici nous insisterons donc sur la partie chimique, comportant principalement le dosage du radium E dans les organes et l'étude de son élimination par les urines.

Voici le détail de nos expériences, classées d'après leur ordre chronologique :

1^o Le 9 février 1932.

Injection à un lapin L₁ de 2 kg. 580, de 2,5 millicuries de radium E en solution dans 1 cm³ d'huile, dans la veine marginale de l'oreille.

Injection à un lapin L₂ de 2 kg. 920, de 3 millicuries de radium E en solution aqueuse, également dans la veine de l'oreille. Ces 2 lapins furent sacrifiés le 13 février et autopsiés. Leurs organes furent prélevés en vue d'une étude comparative de la localisation du radium E.

L'examen macroscopique montrait seulement chez le lapin L₁ des poumons congestionnés, violacés et œdématisés.

On recueillit : les reins, les poumons, la rate, le foie, un fragment de moelle osseuse, un ganglion lym-

phatique, l'appendice, le thymus, les capsules surrénales, les testicules.

Pour les reins, les poumons, la rate et le foie, le dosage du radium E fut fait à la fois par la méthode physico-chimique, et à l'aide de l'auto-histo-radio-graphie ; pour les autres organes ce dernier procédé fut employé seul.

Nous allons mettre le lecteur au courant de ces deux techniques.

Tout d'abord la recherche et le dosage du radium E dans un organe peut se faire à l'aide d'un procédé chimique.

La matière organique est détruite par le mélange sulfonitrique. Quand la destruction est complète, on évapore à sec la solution acide obtenue dans une capsule très plate, dont on mesure la radioactivité par les procédés décrits au chapitre précédent.

On voit que la méthode est très simple, plus simple même que s'il s'agissait de rechercher et de doser le bismuth dans les organes.

C'est pourquoi Christiansen, Hevesy et Lomholt ont indiqué, dès 1924, que cette méthode pourrait être avantageusement utilisée pour le dosage du bismuth localisé dans un organisme : il suffit, en effet, d'introduire le bismuth mélangé à son isotope le radium E. La dose de radium E retrouvée indiquera la proportion de bismuth présent. A noter en passant que ces auteurs n'avaient à leur disposition que du radium E provenant de radium D pur.

Cette méthode nous a donné les résultats suivants, exprimés en centièmes de millicuries.

	L ₁	L ₂
Poumon.....	11	1,5
Reins.....	6	10
Foie.....	2,5	10
Rate.....	0,3	0,9

On voit nettement la prédominance de la localisation pulmonaire chez le lapin L₁.

A qui s'étonnerait de la petite quantité de radium E qui reste dans l'organisme, nous ferons remarquer que, d'une part, une partie s'est éliminée et que, d'autre part, le radium E se détruit de moitié en 5 jours.

Pour rechercher un radioélément dans un tissu déterminé, il existe une autre méthode également très sensible, inventée par Lacassagne et M^{me} Lattès, fondée sur la propriété du rayonnement d'impressionner la plaque photographique. Cette méthode que les auteurs ont appelé auto-histo-radiographie se réalise de la façon suivante :

Un organe, prélevé à l'autopsie de l'animal est fixé et inclus en paraffine comme s'il s'agissait de faire des préparations histologiques ordinaires. On fait les coupes que l'on veut dans le bloc de paraffine, puis on l'applique sur le côté gélatine d'une plaque photographique vierge. On laisse dans l'obscurité un temps variable suivant la quantité de radio-élément

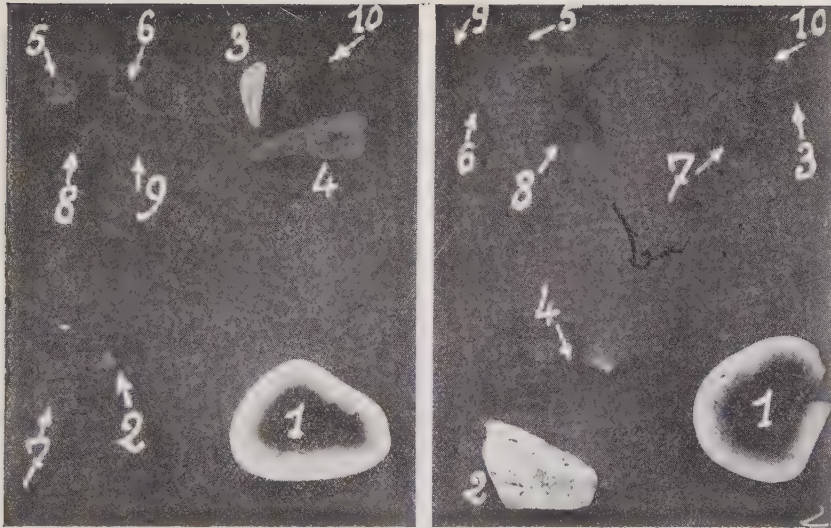


Fig. 10. Auto-histo-radiographie d'organes provenant de Lapins ayant reçu, 4 jours auparavant, une injection de 2,5 millicuries de Ra E.

A gauche : injection d'une solution radioactive aqueuse ; à droite : injection d'une solution radioactive huileuse.

1, rein ; 2, poumon ; 3, rate ; 4, foie ; 5, moelle osseuse ; 6, ganglion lymphatique ; 7, appendice ; 8, thymus ; 9, capsule surrénale ; 10, testicule.

présent, puis on développe la plaque photographique suivant les procédés usuels.

Là où se trouve le corps radioactif, la plaque est impressionnée, et l'on a même ainsi une image fidèle de la fine structure histologique du tissu.

L'auto-histo-radiographie reproduite ici (fig. 10) montre l'impression laissée sur une même plaque par les organes des lapins L_1 et L_2 . Alors que chez ce dernier animal, ayant reçu du radium E en solution aqueuse, le corps radioactif s'était fixé aux lieux habituels (reins, rate, foie) ; chez le premier, qui a reçu l'injection huileuse, le poumon est l'organe qui l'a surtout retenu ; conséquemment, l'impression du rein est un peu plus faiblement marquée, celles de la rate et du foie le sont à peine.

Cette première expérience nous permet de tirer plusieurs conclusions importantes. Tout d'abord, nous confirmons les résultats obtenus par Fabre et Picon, qui, après injection intraveineuse de campho-carbonate de bismuth, ont retrouvé ce métal en grande partie localisé dans les poumons. Ensuite, nous avons là un moyen de rendre le radium E moins toxique. D'où vient en effet la toxicité d'un corps radio-actif ? De son rayonnement, qui lèse les organes sanguiformateurs et l'épithélium rénal. Par injection de radium E, en solution dans l'huile, nous avons complètement changé la localisation de cet élément, et dans le sens le plus heureux, puisque l'épithélium pulmonaire est beaucoup moins sensible que la rate ou le rein.

2^o Le 2 mars 1932.

Injection à un lapin L₃ de 3 kg. 460, de 2,6 millicuries de radium E en solution dans 1 cm³ d'huile, dans la veine marginale de l'oreille.

Injection à un lapin L₄ de 3 kg. 250, de 2,8 millicuries de radium E en solution aqueuse, également dans la veine de l'oreille.

Ces lapins furent ensuite placés dans des cages grillagées, maintenues chacune au-dessus d'un grand entonnoir en zinc qui collectait les urines, lesquelles se trouvaient réunies dans un flacon placé en-dessous.

Nous avons pu suivre ainsi comparativement l'élimination du radium E dans les urines des 2 animaux. Pour le dosage, on traite celle-ci d'abord par l'acide sulfurique, puis par l'acide nitrique jusqu'à décoloration complète. Finalement, on évapore la liqueur acide dans une capsule plate et on y dose l'activité.

Voici les quantités de radium E retrouvées dans l'urine des animaux.

	L ₃	L ₄
après 1 jour.....	7,5	3
» 2 jours 1/2	8	16,6
» 3 jours 1/2	4	19
» 5 jours	1,5	3

Ces quantités sont exprimées en centièmes de millicurie.

On remarque, comme il fallait le prévoir, que l'éli-

mination du radium E par les urines est beaucoup plus importante chez le lapin L_4 qui a reçu l'injection aqueuse.

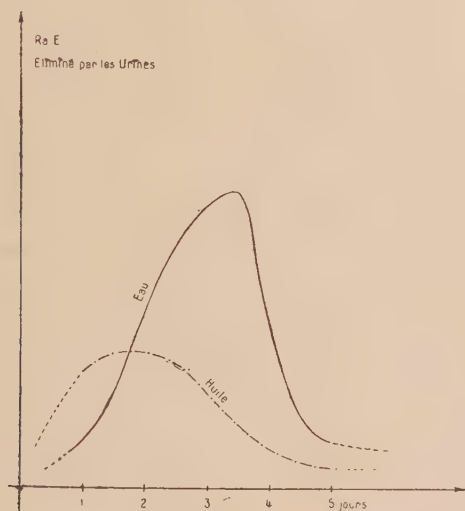


Fig. 11.

Ces chiffres peuvent être représentés par une courbe (fig. 11).

3° Le 9 mars 1932.

Injection à un lapin L_5 du poids de 3 kg. 050, de 0,6 millicurie de radium E en solution dans 1 cm³ d'huile dans la veine marginale de l'oreille.

Injection à un lapin L_6 du poids de 3 kg. 510, de 0,6 millicurie de radium E en solution aqueuse, également dans la veine de l'oreille.

L'urine de ces lapins fut quotidiennement recueillie et dosée au point de vue de sa radiocativité. Voici les quantités de radium E retrouvées dans l'urine des animaux.

	L_5	L_6
après 1 jour.....	5	5
» 2 jours.....	3,3	8,5
» 3 jours.....	2	10
» 4 jours.....	1,2	6,2
» 5 jours.....	0,8	2

Ces chiffres sont exprimés en centièmes de millieurie ; ils peuvent être représentés par une courbe (fig. 12).

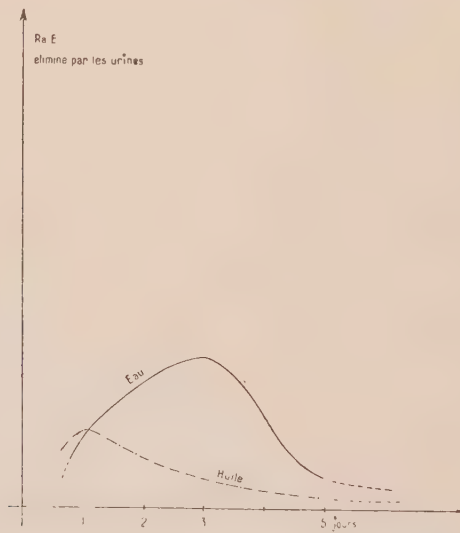


Fig. 12.

Les animaux L_5 et L_6 furent sacrifiés le 19 mars et leurs organes prélevés servirent à faire une auto-histo-radiographie. Le résultat en fut tout à fait su-

perposable à celui obtenu avec les lapins L_1 et L_2 ; c'est pourquoi nous ne jugeons pas utile de faire figurer cette photographie dans ce travail.

4^o Le 23 mars 1932.

Injection à un lapin L_7 de 2 kg. 960, de 0,3 millicurie de radium E en solution dans $1/2$ centimètre cube d'huile, dans la veine marginale de l'oreille.

Injection à un lapin L_8 de 3 kg. 070, de 0,3 millicurie de radium E en solution aqueuse, également dans la veine de l'oreille.

L'urine de ces lapins fut quotidiennement recueillie et dosée au point de vue de sa radio-activité. Voici les quantités de radium E retrouvés dans l'urine des animaux :

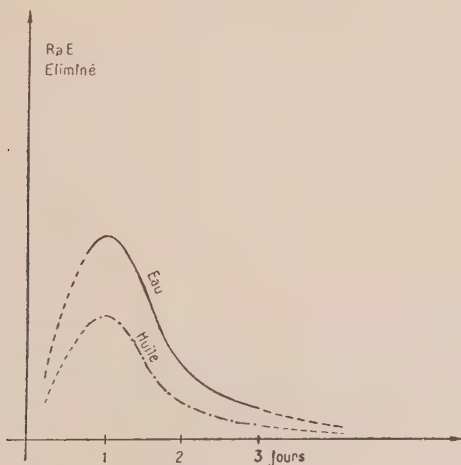


Fig. 13.

Ces chiffres sont exprimés en centièmes de milli-

	L ₇	L ₈
après 1 jour.....	6,2	10
» 2 jours.....	2	3,5
» 3 jours.....	0,8	1,7

curie ; ils peuvent être représenté par une courbe (fig. 13).

Tandis que le lapin L₈ est mort 3 semaines environ après l'injection de radium, le lapin L₇ vit encore aujourd'hui (janvier 1933).

On voit donc l'énorme différence de toxicité entre la solution huileuse et la solution aqueuse de radium E.

Cette différence de toxicité est due en grande partie à la moindre altération du parenchyme rénal, soulagé par la dérivation pulmonaire : M. Lacassagne qui a fait des coupes histologiques dans les reins de tous les animaux morts ou sacrifiés, nous a affirmé que l'atteinte rénale était beaucoup plus considérable chez les animaux ayant reçu des injections de solutions aqueuses.

D'autre part, un 9^e lapin auquel fut pratiqué une injection huileuse, en vue de l'étude des altérations sanguines n'a vu ses globules rouges diminuer que de 1 million (1), alors qu'une solution aqueuse de ra-

(1) Cette énumération fut faite par le Dr Nyka de la Fondation Curie et nous le remercions vivement de son obligeance.

dium E, par suite de sa localisation splénique, provoque toujours une anémie grave.

IV

Nous avons vu que le radium E, grâce à son rayonnement β est microbicide. Injecté dans la veine, en solution huileuse, à la dose de un dixième de millicurie par kilog d'animal, il se montre d'une toxicité faible ou nulle, et il se localise sur le poumon.

Dans ces conditions, l'étude de l'action du radium E sur la tuberculose pulmonaire était évidemment à tenter.

Dans ce but, 13 lapins furent inoculés par injection intra veineuse de 1/10.000^e de milligramme de la souche bovine Vallée (1). 4 lapins furent conservés comme témoins. Sur les 9 restant, 3 avaient reçu la veille de l'injection, 3 autres reçurent le même jour, et les 3 derniers dans la semaine qui suivit : 0,3 millicurie de radium E en solution huileuse.

Alors que les 4 lapins témoins moururent en 2 à 3 mois, tous ceux qui avaient reçu du radium E étaient morts avant 1 mois, avec d'énormes lésions pulmonaires tuberculeuses.

Il semble donc que le rayonnement ait diminué la résistance locale en altérant le parenchyme pulmonaire, sans empêcher le développement du bacille tuberculeux.

(1) Ces inoculations furent pratiquées par le Dr Nègre de l'Institut Pasteur ; nous lui renouvelons ici nos remerciements.

CONCLUSIONS

Les recherches poursuivies dans ce travail nous ont conduit aux résultats suivants :

1. Une solution neutre d'azotate de radio-plomb constitue une source continue de radium E. Dans une telle solution les sels de radium E sont hydrolysés, et il est légitime d'essayer d'entraîner le radium E à l'aide de précipités ou de flocculats.

2. La poudre de charbon, la formation d'un précipité de chlorure d'argent entraîne effectivement du radium E, mais en quantité insuffisante.

3. Le flocculat d'hydroxyde ferrique permet, au contraire, l'entraînement d'une plus forte proportion de l'activité.

4. La purification de ce flocculat constitue une suite d'opérations chimiques dont la complexité est due principalement aux impuretés multiples de l'azotate de plomb primitif.

5. Nous avons pu cependant mettre au point une méthode de purification dont le rendement est satisfaisant.

6. Finalement nous avons obtenu à partir de 50 litres de solution renfermant 20 kilogrammes

d'azotate de radio-plomb, des sources de radium E d'une vingtaine de millicuries, concentrées sur un milligramme de matière ; et ce, en conservant intactes les solutions primitives d'azotate de plomb, qui traitées plusieurs fois par le même procédé, ont fourni à chaque essai la même quantité de produit radio-actif.

7. Nous avons vérifié, avec le radium E, l'effet microbidide du rayonnement β . Les expériences, qui n'ont porté jusqu'à présent que sur le bacille pyocyanique ont été positives.

8. De même qu'avec le bismuth, on peut préparer avec le radium E des composés tartriques solubles dans l'eau et des campho-carbonates solubles dans l'huile.

9. Après injection intraveineuse d'un composé de radium E soluble dans l'huile, il est facile de montrer (par dosage physico-chimique ou par l'auto-historadiographie) que le produit radio-actif se localise en grande partie sur le poumon. La localisation pulmonaire diminue fortement la toxicité du radium E.

10. La présence de substance radio-active dans les poumons aggrave l'évolution de la tuberculose expérimentale du lapin.

Vu : Le Président de la Thèse,
LEBEAU.

Vu : Le Doyen,
Paul GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- CALIFANO. — Ueber den histo-chemischen Nachweis des Wismuts in experimentellen Tiergeschwulste. *Zt. f. Krebsf.*, 1928, t. XXVI, p. 183.
- CHRISTIANSEN, HEVESY et LOMHOLT. — Recherches par une méthode radio-chimique sur la circulation du bismuth dans l'organisme. *C. R. Ac. Sciences*, 1924, t. CLXXVIII, p. 1324.
- CURIE (Irène). — Extraction et purification du dépôt actif à évolution lente du radium. *Journ. Chimie Physique*. T. 22, n° 7, 30 octobre 1925, p. 471.
- CURIE (Maurice). — Le Radium et les radio-éléments. Baillière édit., Paris, 1925.
- FABRE et PICON (M.). — Contribution à l'étude toxicologique du bismuth. *Journ. Pharm. et Chim.*, t. VIII, 1928, p. 249 et t. IX, 1929, p. 97.
- HERBST (R.). — Ueber die Metallbehandlung inoperabler Carcinome, *Klin. Wochens*, 1929, t. VIII, p. 2049.
- KAHN (H.). — Die Ablagerung von aktiven Wismuth in malignen Tumoren. *Stralenterapie*, 1930, t. XXXVII, p. 751.
- KAHN (H.) und WIRTH (N.). — Beitrag zur Therapie inoperabler Tumoren. *Klin. Wochens*, 1927, t. VI, p. 2335.
- LACASSAGNE (A.). — Sur l'absence de fixation élective du Radium E associé au bismuth dans les cellules cancéreuses de souris atteintes d'épithélioma spontané. *C. R. Société Biologie*, 1931, t. CVII, p. 458.
- LACASSAGNE (A.) et FOUCAUD (P.). — Différence de localisation du Radium E injecté dans l'organisme en solution aqueuse ou huileuse. *C. R. Société Biologie*, 1932, t. CXI, p. 550.
- LACASSAGNE (A.) et LATTÈS (J.). — Méthode auto-histo-radio-

- graphique pour la détection dans les organes du polonium injecté. *C. R. Ac. Sciences*, 1923, t. CLXXVIII, p. 488.
- LACASSAGNE (A.) et LOISELEUR (J.). — Sur l'absence de fixation élective du bismuth dans les tumeurs cancéreuses. *C. R. Société Biologie*, 1931, t. CVII, p. 462.
- LACASSAGNE (A.) et NYKA (W.). — Localisations du Radium E associé au bismuth après injection à un animal cancéreux. *Archives Institut Radium*, 1932, t. II, p. 595.
- LACASSAGNE (A.) et PAULIN (A.). — Sensibilité différente des microbes aérobies au rayonnement β . *C. R. Société Biologie*, 1925, t. XCII, p. 61.
- LASCH (F.) und MEUMANN (A.). — Ueber die Wismuth behandlung des Carcinom nach der Methode von H. Kahn, *Klin. Wochens*, 1929, t. VIII, p. 1021.
- MEYER (St.) und SCHWEIDLER (E.). — Radioaktivität 2^{te} Auflage, 1927, Radium E, p. 445.
- O'BRIEN (J. P.) und SCHREINER (B. I.). — Colloïdal bismuth in treatment of far advanced cancer. *Radiolog. Review.*, 1930, t. LII, p. 49.
- PICON (M.). — Sur la préparation de sels de bismuth purs en particulier de sels basiques par double décomposition en milieu glyciné. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1926, t. IV, p. 529.
- Sur les tartrates de bismuth. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1927, t. V, p. 9.
- Sur les citrates de bismuth. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1927, t. V, p. 62.
- Sur les modes d'administration des sels de bismuth à usage antisypilitique. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1928, t. VII, p. 380.
- Préparation de sels de bismuth solubles dans l'huile, hexahydrobenzoate et camphocarbonate. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1928, t. VIII, p. 206.
- SODDY. — *Le Radium*, Alcan édit., Paris, 1926.
- ZADIK. — Chemotherapeutische Studien an bewirkten und spontanen Tumoren. *Zt. f. Krebsf.*, 1930, t. XXX, p. 473.
- Constantes radio-actives admises en 1930. Rapport de la Commission internationale de l'étalon de Radium. *Le Journal de Physique et le Radium*, septembre 1931, série VII, t. II, n° 9, p. 273.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. — <i>Notions générales de radioactivité. Exposé du problème de la préparation du radium E</i>	5
CHAPITRE II. — <i>Extraction et purification du radium E</i>	20
CHAPITRE III. — <i>Mesure des quantités de radium E</i>	40
<i>Rendement des opérations d'extraction et de purification</i> . . .	55
CHAPITRE IV. — <i>Préparation de solutions salines de radium E. Essais biologiques</i>	61
CONCLUSIONS	80
BIBLIOGRAPHIE	82

